



Projeto de uma unidade de produção de bioetanol para valorização da borra de café

PATRÍCIA ALEXANDRA GONÇALVES ANDRÉ

novembro de 2018

Agradecimentos

Chegou, finalmente, a altura de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram positivamente para que pudesse chegar até aqui.

Esta dissertação não se resume apenas a um trabalho escrito. Resume-se a 5 anos de muito trabalho, esforço e dedicação. No entanto, não chegaria até aqui se não tivesse tido na minha instituição de ensino os melhores professores.

Assim, dirigo as minhas primeiras palavras de agradecimento a todos os professores do Departamento de Engenharia Química do ISEP com quem tive o prazer de aprender e com quem nunca tive receio de expor as minhas questões.

Um agradecimento muito especial à minha orientadora, Doutora Nídia Caetano, por todas as horas de atenção, preocupação e dedicação que demonstrou ter comigo.

Um obrigado do tamanho de um pico de TCA de 1000 mV.s ao meu turno do NdTech. Pelas horas todas que ouviram as minhas frustrações, por todos os minutos de incentivo para eu nunca desistir, por todos os segundos que aturaram a minha má disposição! Nada chega para vos agradecer todos os sorrisos que partilhamos lá dentro. Sem eles, os nossos dias de trabalho não seriam os mesmos. Vocês sabem.

Maria Inês Monteiro Xavier dos Santos Casaleiro, como tu preferes. Obrigada por todas as trocas de ideias, principalmente a nível de Engenharia. Obrigada por me teres transmitido todos os teus conhecimentos de controlo de processo. Foste, sem dúvida, uma grande ajuda.

À minha família, em especial à minha querida avó. Que cuidou de mim desde sempre, que soube sempre transmitir-me os valores certos e que teve a tarefa difícil de me encaminhar sempre na vida. Avó, se hoje cheguei até aqui, a ti o devo.

Aos meus pais, por me apoiarem sempre nas minhas decisões, por terem sempre uma palavra de conforto nos momentos mais difíceis.

E por fim, não menos importante que todos, ao meu Pestana. Por nunca teres desistido de mim, por nunca me teres deixado sozinha nas horas mais complicadas, por aturares todas as minhas fases menos boas neste processo, por seres quem és comigo. Obrigada do fundo meu coração. Foste o meu maior suporte neste caminho.

Este trabalho é meu, mas para todos vós.

“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica: a vontade”.

Albert Einstein

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo o dimensionamento de uma unidade industrial produtora de bioetanol, valorizando um resíduo de baixo valor, a borra de café. A grande dependência do petróleo e a necessidade de reduzir as emissões de gases com efeito de estufa, levou à procura crescente de alternativas energéticas à utilização dos combustíveis fósseis. Uma dessas alternativas é a produção de biocombustíveis.

Neste trabalho definiu-se que as etapas constituintes do processo de produção de bioetanol seriam: pré-tratamento químico com ácido diluído; sacarificação e fermentação simultâneas e destilação.

Uma vez que não existe nenhuma unidade deste tipo em Portugal, a parte técnica baseou-se no estudo do processo utilizado pela Petrobras, no Brasil. Considerou-se uma base de cálculo de 4 toneladas de borra de café disponibilizadas por dia.

Para a etapa de pré-tratamento químico, utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico 5% (v/v). Nesta etapa, a matéria-prima permanece num reator durante 60 minutos, a uma temperatura de 85°C e a 50 rpm. A relação entre a quantidade de borra de café e o volume adicionado de H_2SO_4 5% (v/v) é de 20L de ácido por cada quilograma de borra de café.

A hidrólise enzimática é realizada no mesmo reator onde ocorre a fermentação. Admitiu-se que o tempo de sacarificação e fermentação simultâneas seria de 50 horas (2h para que ocorra a hidrólise enzimática e 48h para a fermentação). Este reator encontra-se a uma temperatura de 35°C e a 30 rpm. A enzima escolhida para este processo é a Viscozyme L (complexo multienzimático que contém uma ampla gama de carboidrases) e a levedura utilizada na fermentação é a *Saccharomyces cerevisiae*.

O processo de destilação é realizado numa coluna de destilação fraccionada.

Depois de realizados todos os balanços de massa, obtém-se uma produção de cerca de 160 kg de etanol por cada 4 toneladas de biomassa, considerando que a unidade opera 335 dias por ano.

Palavras-chave: bioetanol; borra de café; pré-tratamento químico; sacarificação e fermentação simultâneas; destilação

Abstract

The present work has the objective of designing a industrial unit producing bioethanol, valuing a low value residue, the coffee grounds. The heavy dependence on oil and the need to reduce greenhouse gas emissions, has led to the growing demand for energy alternatives to the use of fossil fuels. One of these alternatives is the production of biofuels.

In this work it was defined that the constituent stages of the bioethanol production process would be: chemical pretreatment with diluted acid; simultaneous saccharification and fermentation and distillation.

Since there is no such unit in Portugal, the technical part was based on the study of the process used by Petrobras in Brazil. It was considered a basis of calculation of 4 tons of coffee grounds made available per day.

For the chemical pretreatment step, a 5% (v/v) sulfuric acid solution was used. At this stage, the feedstock remains in a reactor for 60 minutes, at a temperature of 85°C and at 50 rpm. The ratio of the amount of coffee grounds to the added volume of 5% (v/v) H₂SO₄ is 20 L of acid per each kilogram of coffee grounds.

The enzymatic hydrolysis is carried out in the same reactor where the fermentation takes place. It was assumed that the simultaneous saccharification and fermentation time would be 50 hours (2h for enzymatic hydrolysis and 48h for fermentation). This reactor is at a temperature of 35°C and 30 rpm. The enzyme chosen for this process is Viscozyme L (multienzymatic complex containing a wide range of carbohydrases) and the yeast used in the fermentation is *Saccharomyces cerevisiae*.

The distillation process is carried out on a fractional distillation column.

After all the mass balances have been carried out, a production of about 160 kg of ethanol is achieved for every 4 tons of biomass, considering that the unit operates 335 days a year.

Keywords: bioethanol; coffee grounds; chemical pre-treatment; simultaneous saccharification and fermentation; distillation

Índice

1. Introdução	1
1.1. Biocombustíveis	1
1.2. Bioetanol	2
1.3. Objetivos do projeto	3
1.4. Organização da dissertação	3
2. Estado de Arte	5
2.1. Café	5
2.1.1. Produção do café	6
2.1.2. Borra de café	7
2.2. Biomassa lenho-celulósica	8
2.2.1. Celulose	9
2.2.2. Hemicelulose	10
2.2.3. Lenhina	10
2.3. Processo para a produção de bioetanol	11
2.3.1. Pré-tratamento	11
2.3.2. Hidrólise	15
2.3.3. Fermentação	17
2.3.4. Destilação	19
3. Descrição do Processo de Produção de Bioetanol a partir da Borra de Café	21
3.1. Balanços de massa	24
3.1.1. Balanço de massa ao parafuso sem-fim	24
3.1.2. Balanço de massa ao Reator 1	25
3.1.3. Balanço ao Reator 2	26
3.1.4. Balanço de massa ao Decantador 1	27
3.1.5. Balanço de massa ao Reator 3	28
3.1.6. Balanço de massa ao Reator 4	32
3.1.7. Balanço de massa ao Reator 5	33
3.1.8. Balanço de massa à Coluna de Destilação 1	34
3.1.9. Balanço de massa à Coluna de Destilação 2	36
3.2. Balanços de Energia	37
3.2.1. Parafuso sem fim	37
3.2.2. Sistema de Agitação dos Reatores 1, 2, 3, 4 e 5	37
3.2.3. Permutador 1	38
3.2.4. Permutador 2	39
3.2.5. Permutador 3	39
3.2.6. Bomba 1 / Bomba 2 / Bomba 3	39

4.	Dimensionamento dos equipamentos.....	41
4.1.	Transportador de parafuso sem-fim	41
4.2.	Reator 1 / Reator 2 – Pré-Tratamento	42
4.3.	Decantador	42
4.4.	Permutador de calor 1, 2 e 3	43
4.5.	Reator 3, 4 e 5 – Sacarificação e Fermentação Simultâneas	46
4.6.	Coluna de Destilação 1	47
4.7.	Coluna de Destilação 2	48
4.8.	Camisas de aquecimento	48
5.	Impacte Ambiental e Segurança.....	51
5.1.	Impactos associados à gestão da borra de café.....	51
5.2.	Impactos associados à utilização de ácido sulfúrico.....	51
5.3.	Impactos associados à utilização de enzimas	52
5.4.	Impactos associados à utilização de Levedura.....	52
5.5.	Impactos associados à utilização de hidróxido de sódio.....	52
5.6.	Impactos associados à produção e utilização de bioetanol	52
5.7.	Segurança.....	53
5.7.1.	Segurança dos trabalhadores	53
5.7.2.	Condições gerais de segurança das instalações.....	53
5.7.3.	Segurança e Higiene no Trabalho	55
6.	Conclusões e Sugestões de trabalhos futuros.....	57
6.1.	Conclusões	57
6.2.	Sugestões de trabalhos futuros	57
	Bibliografia	59
	Anexo A. Exemplos de cálculo para o dimensionamento dos equipamentos.....	63
A1.	Parafuso sem-fim	63
A2.	Reator 1	64
A3.	Reator 2	64
A4.	Camisas de Aquecimento.....	65
A5.	Decantador 1	66
A6.	Permutador 1.....	66
A6.	Permutador 2.....	71
A7.	Permutador 3.....	76
A8.	Reatores 3, 4 e 5.....	80
A9.	Coluna de Destilação 1.....	81
A10.	Coluna de Destilação 2.....	86
	Anexo B. Iterações para a determinação do dimensionamento dos permutadores.....	92
	Anexo C. Fichas de segurança.....	95

C1. Ficha de segurança da Enzima	95
C2. Ficha de segurança do Ácido Sulfúrico	96
C3. Ficha de segurança do Hidróxido de Sódio	102

Índice de Figuras

FIGURA 1.1 EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL NO MUNDO (ZABED <i>ET AL.</i> , 2017).....	2
FIGURA 2.1 FRUTO DO CAFEIEIRO (CAMPO&NEGÓCIOS (2018))	6
FIGURA 2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BORRA DE CAFÉ (KARMEE, 2017)	7
FIGURA 2.3 DIFERENTES TIPOS DE AÇÚCARES NA BORRA DE CAFÉ (KARMEE, 2017).....	8
FIGURA 2.4 ESQUEMA DA ESTRUTURA DA BIOMASSA LENHO-CELULÓSICA (GOMES, 2016).....	9
FIGURA 2.5 ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE CELULOSE COM AS RESPETIVAS LIGAÇÕES DE HIDROGÉNIO (TAVARES, 2014).....	10
FIGURA 2.6 ESTRUTURA DOS TRÊS TIPOS DE ÁLCOOIS PRESENTES NA LENHINA (PITARELO, 2007)	11
FIGURA 2.7 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EFEITOS DO PRÉ-TRATAMENTO NA BIOMASSA LENHO-CELULÓSICA (PENSRI <i>ET AL.</i> , 2016).....	12
FIGURA 2.8 ESQUEMA DO PROCESSO DE TRITURAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR (OLIVEIRA, M. (2012))	12
FIGURA 2.9 ESQUEMA DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA (SEPARATION PROCESSES (2018))	20
FIGURA 3.1 DIAGRAMA DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ	23
FIGURA 3.2 REPRESENTAÇÃO DO REATOR 1 E RESPETIVAS CORRENTES	25
FIGURA 3.3 REPRESENTAÇÃO DO REATOR 2 E RESPETIVAS CORRENTES	26
FIGURA 3.4 REPRESENTAÇÃO DO DECANTADOR 1 E RESPETIVAS CORRENTES	27
FIGURA 3.5 REPRESENTAÇÃO DO REATOR 3 E RESPETIVAS CORRENTES	28
FIGURA 3.6 REPRESENTAÇÃO DO REATOR 4 E DAS RESPETIVAS CORRENTES	32
FIGURA 3.7 REPRESENTAÇÃO DO REATOR 5 E DAS RESPETIVAS CORRENTES	33
FIGURA 3.8 REPRESENTAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO 1 E DAS RESPETIVAS CORRENTES	34
FIGURA 3.9 REPRESENTAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO 2 E DAS RESPETIVAS CORRENTES	36
FIGURA 3.10 REPRESENTAÇÃO DO PERMUTADOR 1 E DAS RESPETIVAS CORRENTES	38
FIGURA 3.11 REPRESENTAÇÃO DO PERMUTADOR 2 E DAS RESPETIVAS CORRENTES	39
FIGURA 3.12 REPRESENTAÇÃO DO PERMUTADOR 3 E DAS RESPETIVAS CORRENTES	39
FIGURA 4.1 PARAFUSO SEM-FIM (FONTE: INTRINO, 2018)	41
FIGURA 4.2 REATOR 1 E REATOR 2 (FONTE: BTL - INDÚSTRIAS METALÚRGICAS, 2018).....	42
FIGURA 4.3 DECANTADOR (FONTE: GTM - GRUPO TECNOLÓGICO MEDITERRÂNEO, 2018)	43
FIGURA 4.4 PERMUTADOR DE PLACAS (FONTE: ZANTIA, 2018)	44
FIGURA 4.5 REATOR 3, 4 E 5 (FONTE: BTL - INDÚSTRIAS METALÚRGICAS, 2018)	46
FIGURA 4.6 COLUNA DE DESTILAÇÃO (FONTE: BACHILLER, 2018)	47
FIGURA 4.7 REATOR ENCAMISADO (FONTE: JEMP - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS, 2018).....	49
FIGURA A.1 RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS CORRENTES DO PERMUTADOR 1	70
FIGURA A.2 RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS CORRENTES DO PERMUTADOR 2	75
FIGURA A.3 RESUMO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS CORRENTES DO PERMUTADOR 3	79
FIGURA B.1 ITERAÇÕES REALIZADAS PARA O DIMENSIONAMENTO DO PERMUTADOR 1	90
FIGURA B.2 ITERAÇÕES REALIZADAS PARA O DIMENSIONAMENTO DO PERMUTADOR 2	91
FIGURA B.3 ITERAÇÕES REALIZADAS PARA O DIMENSIONAMENTO DO PERMUTADOR 3	92

Índice de Tabelas

TABELA 2.1 TEORES DE CELULOSE, HEMICELULOSE E LENHINA EM DIFERENTES TIPOS DE BIOMASSA (ADAPTADO DE (ZABED <i>ET AL.</i> , 2017))	9
TABELA 3.1 TABELA DE ENTRADAS E SAÍDAS REFERENTES AO PARAFUSO SEM-FIM	24
TABELA 3.2 TABELA DE ENTRADAS E SAÍDAS REFERENTES AO REATOR 1	26
TABELA 3.3 TABELA DE ENTRADAS E SAÍDAS REFERENTES AO DECANTADOR 1	28
TABELA 3.4 TABELA DE ENTRADAS E SAÍDAS REFERENTES AO REATOR 3	31
TABELA 3.5 TABELA DE ENTRADAS E SAÍDAS REFERENTES AO REATOR 5	33
TABELA 3.6 TABELA DE ENTRADAS E SAÍDAS REFERENTES À COLUNA DE DESTILAÇÃO 1	35
TABELA 3.7 TABELA DE ENTRADAS E SAÍDAS REFERENTES À COLUNA DE DESTILAÇÃO 2	36
TABELA 3.8 VALORES DE POTÊNCIA CONSUMIDA (W) PARA AS BOMBAS 1, 2 E 3	40
TABELA 4.1 DIMENSIONAMENTO DO PERMUTADOR 1	44
TABELA 4.2 DIMENSIONAMENTO DO PERMUTADOR 2 E 3	45
TABELA 4.3 DIMENSIONAMENTO DOS REATORES 3, 4 E 5	46
TABELA 4.4 DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO 1	47
TABELA 4.5 DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO 2	48
TABELA 4.6 DIMENSIONAMENTO DA CAMISA DE AQUECIMENTO 1, 2, 3, 4 E 5	50
TABELA 5.1 VALORES LIMITE DE EXPOSIÇÃO PARA O ÁCIDO SULFÚRICO, HIDRÓXIDO DE SÓDIO E ETANOL	55

Índice de Abreviaturas, siglas e símbolos

Índice de abreviaturas

% (v/v)	– percentagem volume por volume
A	– área de superfície de transferência de calor (m^2)
A_C	– área da secção reta (m^2)
b	– espaçamento entre placas (mm)
b_i	– caudal mássico de saída na base (ton/d)
$c_{H_2SO_4}$	– concentração de ácido sulfúrico (mol/L)
C_0	– coeficiente de resistência de acordo com o material
cp	– capacidade calorífica ($J/mol^\circ C$)
cp_m	– capacidade calorífica média ($J/mol^\circ C$)
cp_f	– capacidade calorífica da corrente fria ($J/kg^\circ C$)
D_c	– diâmetro da coluna de destilação (m)
D_{reator}	– diâmetro do reator (m^3)
d_h	– diâmetro hidráulico (m)
d_i	– caudal mássico do destilado (ton/d)
D_o	– diâmetro do orifício (mm)
G	– gradiente de velocidade médio (s^{-1})
H_P	– altura do parafuso sem fim (m)
h_o	– coeficiente de filme externo ($W/m^2^\circ C$)
h_i	– coeficiente de filme interno ($W/m^2^\circ C$)
h_{od}	– coeficiente de sujidade externo ($W/m^2^\circ C$)
h_{id}	– coeficiente de sujidade einterno ($W/m^2^\circ C$)
k	– condutividade térmica (W/mK)
k_w	– condutividade térmica do material de construção ($W/m^2^\circ C$)
L_P	– comprimento do parafuso sem fim (m)
L_{PLACA}	– altura da placa (m)
$m_{H_2SO_4}$	– massa de ácido sulfúrico (g)
$MM_{H_2SO_4}$	– massa molar do ácido sulfúrico (g/mol)
\dot{m}	– caudal mássico (kg/s)
\dot{m}_f	– caudal volumétrico da corrente fria (m^3/h)
\dot{m}_q	– caudal volumétrico da corrente quente (m^3/h)
np	– velocidade do eixo (rpm)
N_c	– número real de pratos
P_P	– potência requerida pelo parafuso sem fim (kW)
P_s	– pressão de saturação (mmHg)

P_{SA} - potência requerida pelo sistema de agitação (kW)

$(P_S)_b$ – pressão de saturação na base (mmHg)

$(P_S)_t$ – pressão de saturação no topo (mmHg)

Q – calor (kW)

Q_P – caudal alimentado ao parafuso sem fim (ton/h)

q_f – calor trocado na corrente fria (J/s)

q_q – calor trocado na corrente quente (J/s)

R_{\min} – razão de refluxo mínima

R – razão de refluxo q – líquido saturado na alimentação (mol de líquido saturado/mol de alimentação)

t – temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

T_e – temperatura de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)

T_{qe} – temperatura de entrada do fluido quente ($^{\circ}\text{C}$)

T_{qs} – temperatura de saída do fluido quente ($^{\circ}\text{C}$)

T_{fe} – temperatura de entrada do fluido frio ($^{\circ}\text{C}$)

T_{fs} – temperatura de saída do fluido frio ($^{\circ}\text{C}$)

$T_{saída}$ – temperatura de saída do fluido do permutador ($^{\circ}\text{C}$)

T_{ent} – temperatura de entrada do fluido no permutador ($^{\circ}\text{C}$)

t_0 – temperatura da corrente de saída ($^{\circ}\text{C}$)

t_i – temperatura da corrente de entrada ($^{\circ}\text{C}$)

t_r – tempo de retenção (h)

T_S – temperatura de saturação ($^{\circ}\text{C}$)

U – coeficiente global de transferência de calor (W/m^2)

u – velocidade através de entrada/saída das placas (m/s)

$V_{H_2SO_4}$ – volume de ácido sulfúrico (L)

V_{SA} – volume de líquido na câmara de mistura (m^3)

V_{reator} – volume do reator (m^3)

V_{dec} – volume do decantador (m^3)

w – largura da placa (m)

x_{id} – fração molar de etanol no destilado

x_{ib} – fração molar de etanol na base

x_{LK} – fração molar da fase leve

x_{HK} – fração molar da fase pesada

V'_m – velocidade de inundação (ft/s)

V_m – velocidade do vapor (ft/s)

K'_v – constante empírica (ft/s)

σ – tensão de superfície do etanol (dyne/cm)

A_n – área da coluna usada no processo de separação (m^2)

A_c – área da secção reta transversal do vapor (m^2)

m_v – massa volumétrica do vapor (m^3/s)

Z_{coluna} – altura da coluna de destilação (m)

Índice de siglas

AFEX – explosão de fibra de amónio

CO_2 – dióxido de carbono

cm^3 – centímetro cúbico

$C_6H_{12}O_6$ – glicose

C_5H_5OH – etanol

d – dia

F – fator de correção da temperatura

g – grama

h – hora

H_2O – água

J_f – fator de fricção

kW – quilowatt

kJ – quilojoule

kg – quilograma

K_P – fator de correção do ângulo de inclinação

L – litro

MPa – megapascal

mL – mililitro

m^2 – metro quadrado

m^3 – metro cúbico

NaOH – hidróxido de sódio

N – newton

N_{min} – número mínimo de andares

N – número de andares teóricos

N_B – número de andares da base

N_D – número de andares do topo

NP – norma portuguesa

NTU – número de andares de transferência

N_C – número de canais para circulação do fluido

N_{PASS} - número de passagens

Nu – número de Nussel

PTFE – politetrafluoretileno

Pr – número de Prandtl

RPA – reator perfeitamente agitado

rpm – rotações por minuto

RF – reator fechado

Re – número de Reynolds

SHF – hidrólise e fermentação separadas

SSF – sacarificação e fermentação simultâneas

SSCF – sacarificação simultânea e co-fermentação

s – segundo

ton – tonelada

VLE – valor limite de emissão

W – watt

Índice de siglas gregas

γ – fator de correção para volume ocupado pelo material na hélice

λ_P – peso específico do material alimentado ao transportador (ton/m^3)

α – tensão de superfície do etanol (dyne/cm)

α_b – volatilidade relativa do componente leve

α_t – volatilidade relativa do componente pesado

α_{mg} – volatilidade média geométrica relativa da mistura

θ – razão entre as volatilidades relativas dos dois componentes

$\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5\% (v/v)}}$ – massa volúmica do ácido sulfúrico 5% (v/v)

ρ_{NaOH} – massa volúmica do hidróxido de sódio (kg/m^3)

μ – viscosidade dinâmica (Pa.s)

ε – espessura da placa (m)

β – inclinação ($^\circ$)

ΔT_{LM} – temperatura média logarítmica ($^\circ\text{C}$)

ΔP – perda de carga (N/m^2)

$(\alpha_{LK/hk})_{av}$ – volatilidade média geométrica da fase leve sobre a fase pesada

ρ_v – massa volúmica da fase gasosa (kg/m^3)

ρ_L – massa volúmica da fase líquida (kg/m^3)

Δh – altura adicional da coluna (m)

μL – microlitro

1. Introdução

Nas últimas décadas, o grande interesse em biocombustíveis tem sido cada vez maior, quer nos países desenvolvidos quer naqueles em vias de desenvolvimento. Este interesse deve-se à necessidade de substituir os combustíveis fósseis, uma das maiores causas das alterações climáticas (Saladini *et al.*, 2016). O uso da biomassa para substituir os combustíveis fósseis visa permitir reduzir as emissões de dióxido de carbono (CO₂) (Barker, 2017) uma vez que a sua combustão liberta CO₂ para a atmosfera, que, durante o seu ciclo de vida, é transformado em hidratos de carbono, através da fotossíntese realizada pelas plantas. Desta forma, a utilização de biocombustíveis produzidos a partir da biomassa poderá permitir abrandar o aquecimento global, uma vez que a emissão de CO₂ produzido durante a queima é compensada no processo de fotossíntese, evitando desta forma a sua acumulação na atmosfera (Naiki *et al.*, 2010).

1.1. Biocombustíveis

Os biocombustíveis são classificados em três gerações com base no produto químico e na natureza complexa da biomassa (Gaurav *et al.*, 2017). Os de primeira geração produzem-se a partir da fermentação de hidratos de carbono sólidos, nomeadamente amido de milho, açúcar de beterraba ou de cana, óleos vegetais e sementes. Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir da biomassa rica em matéria lenho-celulósica (como por exemplo resíduos de madeira, fração orgânica dos resíduos urbanos), não pela sua queima direta, mas por fermentação, ou a partir de matérias residuais ricas em óleos e/ou gorduras, por transesterificação. Os biocombustíveis de terceira geração obtêm-se através de novas tecnologias que utilizam novas matérias-primas não usadas para fins alimentares como as algas (Dermirbas, 2011).

O processo de produção de biocombustíveis da primeira geração inclui a produção de biodiesel e de bioetanol pelos métodos convencionais. Para a produção de biodiesel, o processo de transesterificação é adotado para converter o óleo das plantas oleaginosas em combustível que pode ser usado diretamente nos motores de combustão interna. Os processos de produção de biocombustíveis de segunda geração são baseados na hidrólise de celuloses, seguida da fermentação dos açúcares simples. Por fim, os biocombustíveis de terceira geração são obtidos através de algas. As algas podem produzir óleo que pode chegar a ser mais facilmente refinado para biodiesel e outros constituintes da gasolina (Gaurav *et al.*, 2017).

1.2. Bioetanol

Devido ao aumento da procura de biocombustíveis como forma de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, o uso de resíduos com alto teor de biomassa lenho-celulósica tornou-se de grande interesse, uma vez que estes podem ser utilizados na produção de bioetanol.

Em 2011, a produção mundial de bioetanol foi calculada em mais de 100 bilhões de litros e estimava-se um aumento de 3 a 7% entre 2012 e 2015, o que mostra que o bioetanol já é considerado como uma alternativa bastante viável face aos combustíveis fósseis (Aditiya *et al.*, 2016).

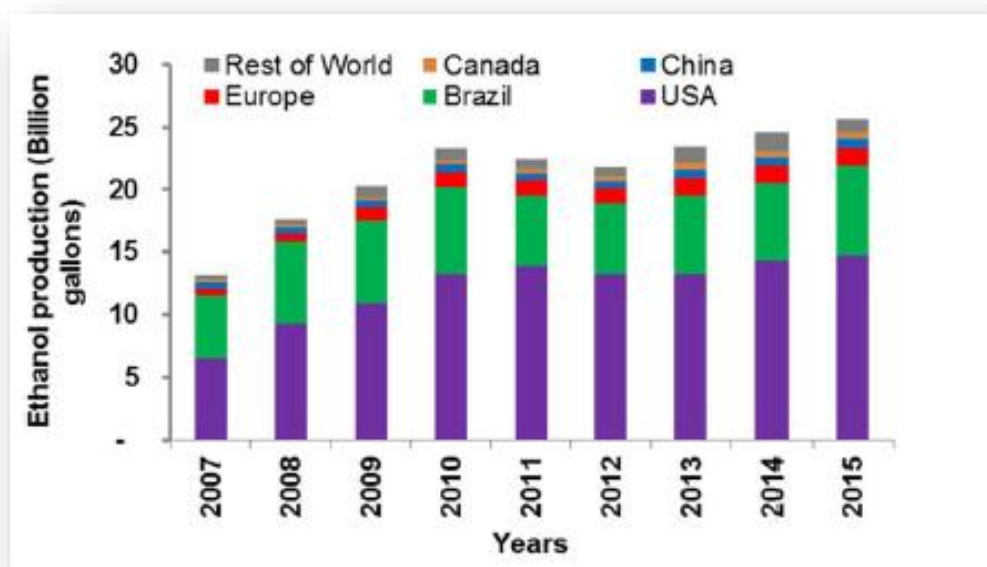


Figura 1.1 **Evolução da produção de bioetanol no mundo** (Zabed *et al.*, 2017)

O bioetanol é considerado uma energia bastante promissora face à gasolina pelo facto de possuir diversas propriedades vantajosas. Apesar de um litro de etanol conter 66% da energia que seria gerada pela mesma quantidade de gasolina, este possui um número de octanas (106-110) superior à da gasolina (91-96), o que melhora o desempenho da gasolina quando misturada com o etanol. Além disso, o etanol possui uma maior entalpia de evaporação (1177 kJ/kg a 60 °C) do que a gasolina (348 kJ/kg a 60 °C) (Zabed *et al.*, 2017).

Apesar do bioetanol conter menos energia quando comparado com a gasolina, o seu teor em oxigénio torna a combustão mais limpa, e resulta também numa baixa emissão de substâncias tóxicas, uma vez que permite a redução das emissões de dióxido de carbono em 80% comparativamente com a gasolina (Aditiya *et al.*, 2016).

As matérias-primas utilizadas na produção de bioetanol podem ser açúcares simples (cana-de-açúcar, beterraba sacarina, soro de leite, melaço); amido; biomassa lenho-celulósica (madeira, palha, resíduos agroflorestais) ou algas. A conversão de açúcares, amido e biomassa lenho-celulósica é bastante diferente. As matérias-primas à base de açúcares apenas requerem um processo de extração de forma a tornarem os açúcares fermentáveis enquanto que a biomassa proveniente do amido precisa de um processo de hidrólise para converter o amido em glicose. A biomassa lenho-celulósica deve sofrer um pré-tratamento ácido antes da hidrólise, de modo a que as suas estruturas de celulose sejam alteradas para estarem acessíveis às enzimas (Zabed *et al.*, 2016).

Pelo exposto, é evidente a necessidade de encontrar matérias-primas de baixo custo e que não sejam usadas na alimentação humana ou animal, ou que não sejam produzidas em solo arável, e que possam ser usadas na produção de biocombustíveis.

1.3. Objetivos do projeto

Este trabalho irá focar-se na produção de bioetanol a partir de um resíduo lenho-celulósico, cuja disponibilidade numa zona geográfica alargada é ampla, a borra de café. O objetivo é, portanto, projetar uma unidade de produção de etanol a partir de um resíduo lenho-celulósico – a borra de café.

1.4. Organização da dissertação

Assim, nesta dissertação no Capítulo 1 é feito um breve enquadramento do problema. Segue-se no Capítulo 2 a descrição do estado da arte relativo à produção de café e do seu resíduo e à produção de bioetanol a partir de materiais lenho-celulósicos. No Capítulo 3 apresenta-se a proposta de diagrama processual para a produção de bioetanol a partir da borra de café, sendo elaborados os correspondentes balanços materiais e energéticos. No Capítulo 4 faz-se um levantamento sumário de impactos ambientais desta unidade e por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Nos anexos são apresentados a metodologia e os cálculos efetuados para o dimensionamento dos equipamentos.

2. Estado de Arte

Neste capítulo será abordada a origem e composição da matéria-prima residual rica em hidratos de carbono que irá servir de base ao projeto – a borra de café. A sua composição motiva a necessidade de um processo de produção de bioetanol mais complexo do que aquele que é usado atualmente para produzir etanol a partir de cana-de-açúcar ou milho, e que será descrito neste capítulo.

2.1. Café

O café é um dos produtos agrícolas de maior importância no comércio mundial, sendo maioritariamente produzido nas regiões tropicais e consumido, principalmente, na Europa e nos Estados Unidos. A planta produtora de café, o cafeeiro, pertence à família das Rubiaceas, género *Coffea*, e engloba cerca de 40 espécies. Contudo, apenas duas espécies, a *Coffea arabica* e a *Coffea canephora*, mais conhecidas respetivamente como arábica e robusta, são internacionalmente comercializadas (Ferreira, 2011).

O café arábica descende dos pés de café originais da Etiópia. O café feito a partir desta variedade tem sabor suave e aromático. Este café corresponde a 70% da produção mundial. Esta espécie cresce melhor em grandes altitudes, entre 610 e 1829 m acima do nível do mar. Para o crescimento deste tipo de café, devem estar asseguradas condições de temperaturas amenas (16 a 24 °C) e cerca de 152 cm³ de chuva por ano (A/CC, 2018).

Já o café robusta representa cerca de 30% da produção mundial. O grão é menor e mais redondo do que o café arábica. A espécie robusta é uma planta vigorosa e pode suportar temperaturas mais quentes (até 29 °C). Pode também desenvolver-se em altitudes mais baixas, comparativamente com a espécie arábica. Os grãos de café robusta produzem um café de sabor amargo com cerca de 50% mais cafeína do que o arábica (A/CC, 2018).



Figura 2.1 Fruto do cafeeiro (Campo&Negócios (2018))

2.1.1. Produção do café

Normalmente, a colheita do fruto do cafeeiro é feita à mão pois existem graus de maturidade diferentes no mesmo arbusto, e só as cerejas vermelhas (maduras) deverão ser colhidas (*Cafés Delta*, 2018).

A etapa seguinte à colheita, é a extração do grão. Esta extração pode ser feita via húmida ou via seca.

O processamento por via seca é o mais antigo, o mais simples e requer pouco equipamento. Este método requer a secagem da cereja inteira por um método convencional - a secagem ao sol. Periodicamente as cerejas são revolvidas impedindo que haja fermentação das mesmas (*International Coffee Organization*, 2018). O processamento por via húmida consiste na extração da polpa logo após a colheita das cerejas, não permitindo que estas sequem como acontece por via seca (*Cafés Delta*, 2018). Os frutos são colocados em recipientes cheios de água, onde permanecem para fermentação durante um curto período de tempo. Depois deste tratamento secam-se e separam-se os grãos de café, de modo a libertá-los da película.

2.1.1.1. Torrefação

Os grãos são torrados dentro de um forno cilíndrico, em constante agitação de modo a garantir uma torrefação uniforme. Aos 100 °C os grãos tornam-se amarelos; aos 150 °C ficam castanhos claros e duplicam de volume começando a libertar o típico “aroma a café”; aos 200-250 °C o processo está concluído (*AICC*, 2018).

2.1.1.2. Mistura

O café de várias origens é torrado individual e separadamente e, só depois é que é feita a mistura, dando origem a um lote ou a vários lotes. A formação dos lotes é uma operação muito importante porque se conjugam as várias características próprias de cada café (origem), como por exemplo, a acidez, o corpo e o aroma, de modo a obter um bom lote de café (*Cafés Delta*, 2018).

2.1.2. Borra de café

A borra de café, originada pelo contacto de água quente pressurizada para extração de materiais solúveis, constitui um dos resíduos de maior relevância na indústria do café, podendo atingir uma proporção de 6 milhões de toneladas anuais. A produção de café solúvel gera grandes quantidades de borra de café. Estima-se que por cada quilo de café solúvel produzido sejam produzidos dois quilos de borra de café (Murthy and Naidle, 2012).

O interesse na borra de café tem vindo a ser cada vez maior devido às mais variadas características que esta apresenta, nomeadamente: contém um grande número de compostos orgânicos que podem ser classificados como hidratos de carbono, proteínas, lípidos, minerais, compostos fenólicos, entre outros; a sua granulometria permite a remoção rápida das suas substâncias através da utilização de um solvente adequado; o facto de se tratar de um resíduo que está disponível em grandes quantidades (Peshev *et al.*, 2018).

Na figura seguinte apresenta-se um gráfico com a composição química (percentual) típica da borra de café, sendo evidente a significativa quantidade de hemiceluloses e celulose, para além de lenhina e proteína.

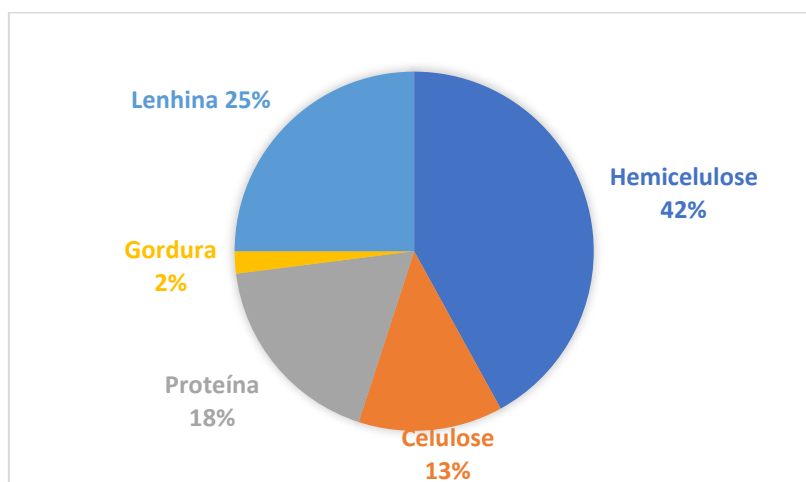


Figura 2.2 **Composição química da borra de café** (Karmee, 2017)

A borra de café é composta por diferentes tipos de açúcares, nomeadamente manose, galactose, glicose e arabinose (Karmee, 2017). Os açúcares, também chamados de hidratos de carbono, podem ser classificados como redutores e não redutores. Os açúcares redutores, como possuem na sua estrutura grupos aldeídos e cetonas livres, podem sofrer oxidação. Por outro lado, os açúcares não redutores, como por exemplo a sacarose, possuem grupos interligados por uma ligação glicosídica e podem tornar-se redutores caso essa ligação seja quebrada através de uma hidrólise ácida (Mussatto *et al.*, 2011). A manose, galactose, glicose e arabinose são alguns dos exemplos de açúcares redutores.

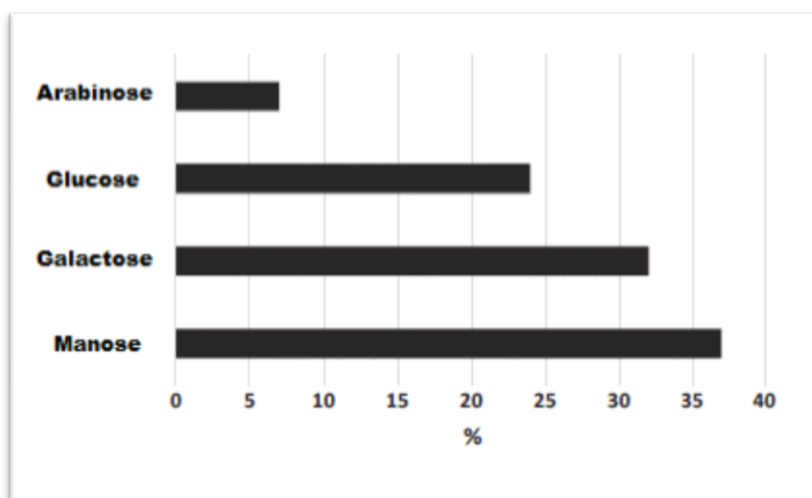


Figura 2.3 Diferentes tipos de açúcares na borra de café (Karmee, 2017)

2.2. Biomassa lenho-celulósica

A biomassa lenho-celulósica é constituída por celulose (40-60%), hemiceluloses (20-40%) e lenhina (10-25%) (Rastogi and Shrivastava, 2017), em composição variável dependendo dos tipos de biomassa.

Tabela 2.1 Teores de celulose, hemicelulose e lenhina em diferentes tipos de biomassa (adaptado de (Zabed *et al.*, 2017))

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lenhina (%)
Espiga de milho	42-45	35-39	14-15
Bagaço de cana-de-açúcar	42-48	19-25	20-42
Palha de arroz	28-36	23-28	12-14
Palha de trigo	33-38	26-32	17-19
Madeira macia	27-30	35-40	25-30
Madeira dura	20-25	45-50	20-25

A celulose e a hemicelulose, substratos principais para a produção de bioetanol, constituem cerca de 2/3 do peso seco da biomassa. Na biomassa natural, os polímeros de celulose e hemicelulose encontram-se ligados por ligações covalentes e pontes de hidrogénio, e ambos estão ligados à lenhina, formando assim uma matriz lenho-celulósica complexa. A composição e estrutura da biomassa determina assim a sua suscetibilidade à hidrólise enzimática e consequentes tratamentos químicos ou bioquímicos (Zabed *et al.*, 2016).

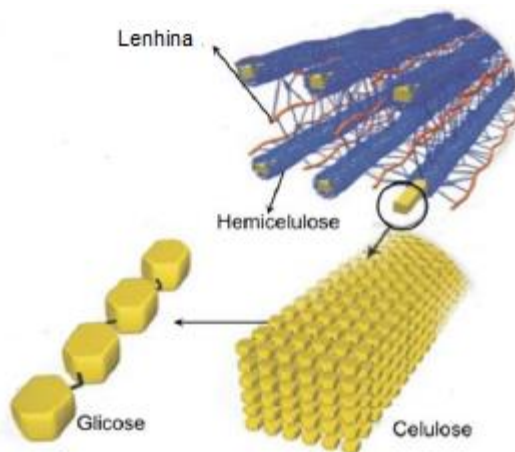


Figura 2.4 Esquema da estrutura da biomassa lenho-celulósica (Gomes, 2016)

2.2.1. Celulose

A celulose é um polímero linear constituído por milhares de moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) (Tavares, 2014). Na natureza, a celulose apresenta cristalinidade (regiões altamente ordenadas), resultado das pontes de hidrogénio que se

encontram ao longo da cadeia. As áreas menos ordenadas, amorfas, apresentam uma orientação aleatória (Burton *et al.*, 2010) e, desta forma, degradam-se mais facilmente. Alguns autores defendem que a cristalinidade da celulose afeta o processo de hidrólise, isto é, quanto maior o grau de cristalinidade mais lenta se torna a hidrólise e mais lentamente ocorre a adsorção das enzimas (Aditiya *et al.*, 2016).

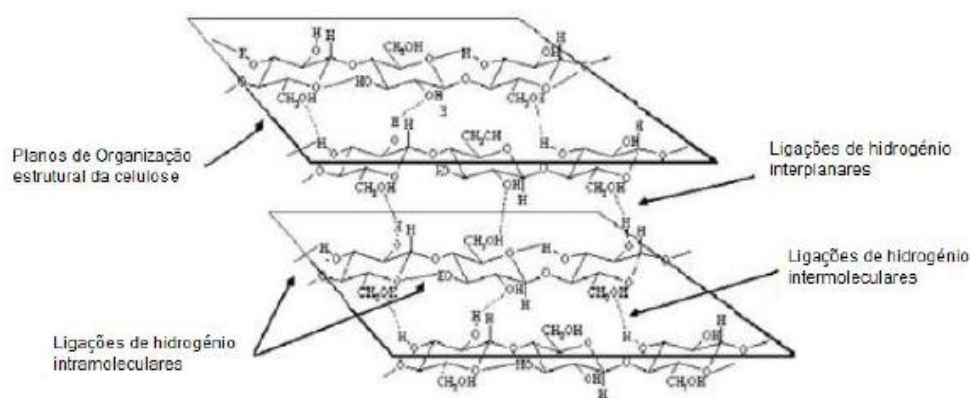


Figura 2.5 **Estrutura da molécula de celulose com as respetivas ligações de hidrogénio** (Tavares, 2014)

2.2.2. Hemicelulose

As hemiceluloses são hidratos de carbono de estrutura polimérica complexa (cadeias altamente ramificadas) constituídos por diferentes monómeros, tais como hexoses (glicose, galactose e manose), pentoses (xilose a arabinose) e ácidos urónicos (ácido D-glucorónico, ácido D-galacturónico e ácido 4-O-metilglucorónico).

Os dois componentes dominantes nas hemiceluloses são a xilana e a glucomana. Porém, a xilana é frequentemente encontrada em muitas espécies vegetais, nomeadamente palha e madeira dura (por exemplo: carvalho) enquanto que a glucomana é típica em madeira macia (por exemplo: pinho) (Zabed *et al.*, 2017).

Uma vez que as hemiceluloses possuem uma estrutura ramificada e amorfa comparativamente à celulose, tornam-se mais fáceis de hidrolisar (Hamelinck *et al.*, 2010).

2.2.3. Lenhina

A lenhina é um polímero aromático altamente ramificado presente na parede celular das plantas (Zabed *et al.*, 2017). Os compostos fenólicos que formam este polímero são formados por polimerização de três tipos de monómeros: álcool p-cumárico, coniferílico e sinapílico (Rastogi and Shrivastava, 2017). As principais funções da lenhina são as de conferir à planta suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra o ataque microbiano. O

heteropolímero amorfo é também insolúvel em água e opticamente ativo, o que faz com que a degradação da lenhina seja muito difícil (Hendriks and Zeeman, 2007).

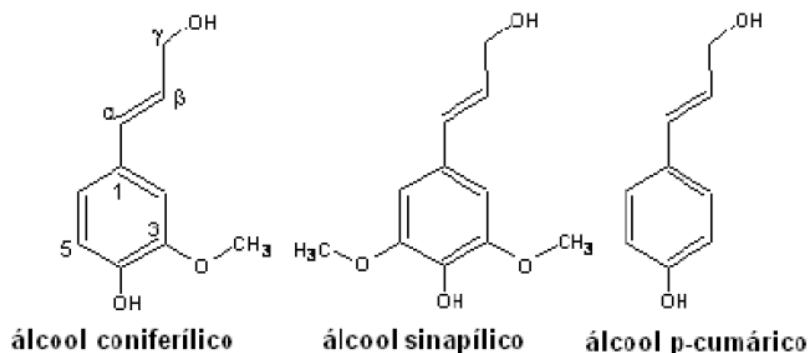


Figura 2.6 **Estrutura dos três tipos de álcoois presentes na lenhina** (Pitarelo, 2007)

2.3. Processo para a produção de bioetanol

O processo para a produção de bioetanol a partir da biomassa lenho-celulósica inicia-se com um pré-tratamento, cujo objetivo é degradar a biomassa em frações que incluem os polímeros individuais de celulose, hemicelulose e lenhina. Desta forma, as moléculas de celulose e hemicelulose presentes na biomassa pré-tratada são hidrolisadas a açúcares solúveis através de métodos químicos ou enzimáticos. Após a hidrólise, os açúcares são fermentados com o auxílio de microrganismos, resultando assim numa conversão destes em etanol. Por fim, o etanol produzido no caldo de fermentação é recuperado e purificado através de um processo de destilação (Zabed *et al.*, 2017).

2.3.1. Pré-tratamento

Conforme escrito anteriormente, a matriz lenho-celulósica é composta por celulose, hemicelulose e lenhina. O pré-tratamento é uma das etapas mais importantes uma vez que é feito para quebrar esta matriz (Figura 2.7) de forma a reduzir o grau de cristalinidade da celulose e aumentar a fração de celulose amorfa, que é a forma mais vantajosa de melhorar a acessibilidade das enzimas na etapa seguinte ao pré-tratamento (Pensri *et al.*, 2016).

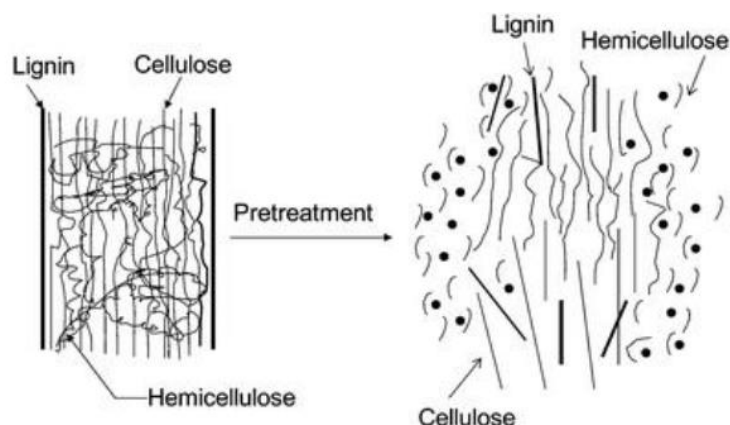


Figura 2.7 Representação esquemática dos efeitos do pré-tratamento na biomassa lenho-celulósica (Pensri *et al.*, 2016)

Este processo é frequentemente recomendado, uma vez que pode levar à formação direta de açúcares ou subsequentemente por hidrólise; evita a degradação prematura dos açúcares fermentáveis e previne a formação de inibidores antes da hidrólise e da fermentação (Gupta and Verma, 2015).

Os pré-tratamentos podem ser classificados como físicos, químicos e biológicos.

2.3.1.1. Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico baseia-se essencialmente em processos de trituração/moagem. Estes processos têm como objetivo a redução do tamanho da biomassa (Figura 2.8) e da estrutura do cristal de modo a aumentar a área de superfície. Por outro lado, a trituração permite também reduzir a cristalinidade da celulose (Rastogi and Shrivastava, 2017).

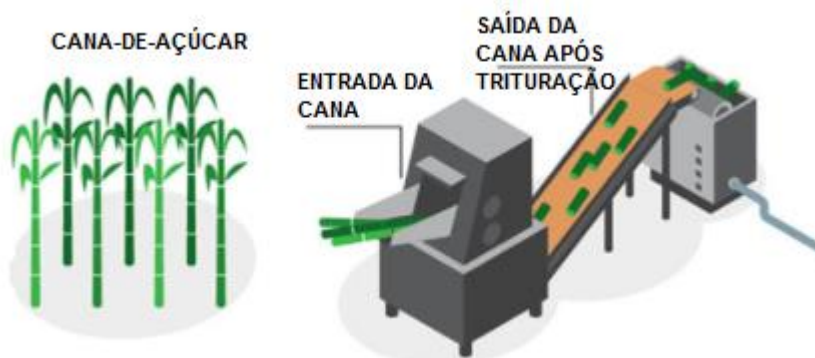


Figura 2.8 Esquema do processo de trituração da cana-de-açúcar (Oliveira, M. (2012))

2.3.1.2. Pré-tratamento químico

Os pré-tratamentos químicos mais comuns incluem ozonólise, hidrólise ácida, hidrólise alcalina e processos de organosolvação (Azhar *et al.*, 2017).

A utilização de ozono é uma forma bastante eficaz na remoção de lenhina presente nos resíduos lenho-celulósicos sem que haja formação de subprodutos tóxicos. Porém, este processo apenas se limita à degradação da lenhina. A hemicelulose é ligeiramente afetada, mas a celulose não (Vidal and Molinier, 1988).

Os pré-tratamentos com ácidos são os mais convencionais em escala industrial no que diz respeito ao tratamento da biomassa lenho-celulósica. Este tipo de tratamento é realizado a temperaturas elevadas (superiores a 180°C) para processos de curta duração ou então a temperaturas mais baixas (inferiores a 120°C) para processos de longa duração (Rastogi and Shrivastava, 2017).

Uma ampla gama de ácidos inorgânicos tais como os ácidos sulfúrico, clorídrico, fosfórico e nítrico, é utilizada em pré-tratamentos com ácidos. Além disso, também os ácidos orgânicos como por exemplo o ácido fumárico, são utilizados no pré-tratamento da biomassa com a vantagem de produzirem menores quantidades de inibidores, como por exemplo o ácido acético ou o furfural, do que as produzidas aquando do pré-tratamento com ácidos inorgânicos. Os ácidos podem ser utilizados de forma concentrada ou diluída, dependendo das vantagens e desvantagens que cada um deles apresenta (Zabed *et al.*, 2017).

A principal vantagem do processo de pré-tratamento com ácidos concentrados é a remoção completa da estrutura cristalina da celulose, fazendo com que esta se torne completamente amorfa. Isto implica que no processo seguinte, a hidrólise enzimática, a biomassa se encontrará mais acessível para a ação das enzimas, o que se refletirá numa elevada eficiência de recuperação dos açúcares, podendo atingir os 90%.

Por outro lado, estes ácidos concentrados formam inibidores, tais como o furfural, que inibem o processo de fermentação. O facto de também serem tóxicos, corrosivos e perigosos, exigem reatores que sejam resistentes à corrosão, tornando assim este processo muito dispendioso (Vieira, 2009).

Assim, como alternativa ao uso de ácidos concentrados, tem sido desenvolvida a hidrólise com ácidos diluídos. À semelhança da utilização de ácidos concentrados, também este processo apresenta desvantagens. Uma delas é a fraca remoção da lenhina (Zabed *et al.*, 2017). Este método pode melhorar significativamente a hidrólise da celulose, uma vez que a hemicelulose é removida quando o ácido é adicionado, porém a lenhina é fracamente removida.

Outro processo de pré-tratamento químico é a hidrólise alcalina. Algumas bases podem ser usadas neste tratamento e o seu efeito depende apenas do teor de lenhina no material lenhocelulósico (Sun and Cheng, 2002). O ataque alcalino solubiliza a hemicelulose, modificando a estrutura da lenhina através da degradação das cadeias laterais glicosídicas e de ésteres (Rastogi and Shrivastava, 2017).

As bases mais comumente utilizadas são os hidróxidos de sódio, potássio, amónio e cálcio. O pré-tratamento alcalino pode ser realizado à temperatura ambiente, com um tempo de reação que poder variar de segundos a dias (Zabed *et al.*, 2017).

2.3.1.3. Organosolvação

O processo de organosolvação é utilizado com o objetivo de extrair a lenhina da matéria lenhocelulósica, usando para isso solventes orgânicos ou outras soluções aquosas (Zhao *et al.*, 2009). Este processo baseia-se no cozimento da biomassa com um solvente orgânico, numa gama de temperaturas entre 100 e 250°C (Soares and Rossell, no date).

2.3.1.4. Pré-tratamento combinado

O pré-tratamento combinado conjuga ações físicas e químicas. Entre elas destacam-se explosão a vapor, explosão de fibras por amónia (AFEX), explosão por CO₂, entre outras (Zabed *et al.*, 2016).

No processo de explosão a vapor, a biomassa é sujeita a um aquecimento com vapor a alta pressão e temperatura, seguindo-se uma descompressão brusca (Sarkar *et al.*, 2012). As condições típicas são temperaturas na gama dos 160-260°C e pressões entre 0,69 e 4,83 MPa (Sun and Cheng, 2002).

Este processo provoca a transformação da lenhina e a degradação da hemicelulose, melhorando desta forma a hidrólise da celulose (Keshwani and Cheng, 2009). Uma das vantagens inerentes a este processo reside no facto de se tratar de um processo economicamente viável, uma vez que inclui o baixo uso de energia quando comparado, por exemplo, com os processos mecânicos. Contudo, apresenta como limitações a disrupção incompleta da matriz lenhina-carbohidrato e também a formação de compostos inibitórios (Aditiya *et al.*, 2016).

O processo AFEX e a explosão por dióxido de carbono são semelhantes à explosão de vapor. A biomassa é exposta a amónia líquida ou ao dióxido de carbono a uma temperatura e pressão alta durante um curto período de tempo, seguido de um abaixamento súbito da pressão (Vlasenko *et al.*, 1997). O processo AFEX diminui o grau de cristalinidade da biomassa lenhocelulósica, promove uma fraca formação de inibidores e ainda existe a possibilidade de recuperar a amónia que é utilizada no processo (Rossi *et al.*, 2014). Contudo,

este processo é pouco eficiente para biomassas que contenham altos teores de lenhina e também tem custos muito elevados devido à elevada quantidade de amónia que é necessário utilizar no processo (Aditiya *et al.*, 2016).

2.3.1.5. Pré-tratamento biológico

O pré-tratamento biológico envolve o uso de microrganismos que degradam seletivamente a lenhina e a hemicelulose (Cheng and Keshwani D. R., 2008). Estes microrganismos são normalmente fungos e actinomicetes (Kubicek, 2013). Fungos como “brown-rot”, “white-rot” e “soft-rot”, são alguns exemplos de microrganismos usados no pré-tratamento biológico da biomassa lenho-celulósica. Os fungos “brown-rot” atacam a celulose, enquanto que os “white-rot” e “soft-rot” atacam tanto a celulose como a lenhina (Zabed *et al.*, 2016). Estes microrganismos degradam a matéria lenho-celulósica pois são capazes de produzir enzimas específicas que hidrolisam a celulose e hemicelulose e que degradam a lenhina (Aditiya *et al.*, 2016).

A maior vantagem do pré-tratamento biológico é o facto de exigir um consumo energético muito inferior quando comparado com os processos químicos e físico-químicos. No entanto, o processo é muito lento, o que o torna pouco atrativo para uso comercial (Cheng and Keshwani D. R., 2008).

2.3.2. Hidrólise

A hidrólise é um processo utilizado de forma a converter os hidratos de carbono (celulose e hemicelulose) em açúcares fermentáveis (Zabed *et al.*, 2017). No geral, a hidrólise pode ser realizada química ou enzimaticamente.

Esta etapa é fundamental na produção de bioetanol uma vez que a qualidade do hidrolisado afetará o processo de fermentação e, por sua vez, a qualidade do etanol como produto final. O processo de hidrólise é necessário porque os microrganismos que serão utilizados no processo posterior de fermentação, apenas são capazes de digerir as formas mais simples dos açúcares, obtidas após a hidrólise (Aditiya *et al.*, 2016).

Em comparação com a hidrólise química, que utiliza ácidos mais ou menos concentrados, as enzimas possuem a vantagem de não precisarem de elevados custos de investimento e de manutenção, pelas razões já referidas na seção do pré-tratamento químico.

2.3.2.1. Hidrólise enzimática

A hidrólise é, em geral, uma reação em que as ligações glicosídicas entre as moléculas de açúcares simples dos polímeros são quebradas por meio de uma molécula de água, formando assim monossacarídeos. Porém, no caso da hidrólise enzimática, a aplicação de um

tratamento prévio facilita a penetração das enzimas no centro ativo da biomassa, tornando esta mais suscetível à hidrólise.

Normalmente, a hidrólise enzimática sem um tratamento prévio resulta num rendimento em açúcares inferior a 20% da quantidade máxima teórica, enquanto que a aplicação de um pré-tratamento resulta num rendimento em açúcares superior a 90% da quantidade máxima teórica (Kumar *et al.*, 2009).

Existem diferentes fatores que podem influenciar o rendimento da hidrólise enzimática, entre os quais se pode destacar o pH, temperatura, relação enzima-substrato, entre outros.

Os valores de temperatura e pH descritos na literatura encontram-se, geralmente, dentro dos intervalos no qual o complexo enzimático apresenta o seu maior desempenho (Vásquez, 2007). A temperatura e pH ótimos para o funcionamento das enzimas ocorrem entre os 40 e 50°C e pH na gama dos 4 a 5 (Taherzadeh and Karimi, 2008). A temperatura é um fator muito importante neste processo uma vez que, um aumento desta até um certo ponto promove a atividade enzimática, contudo, caso a temperatura limite da ação das enzimas seja ultrapassada, a enzima sofre desnaturação e consequentemente baixa a eficiência da hidrólise. É de salientar que esta desnaturação se verifica também para gamas de pH muito ácidos (Carvalho, 2011).

2.3.2.1.1. Hidrólise enzimática da celulose

A hidrólise enzimática da celulose é normalmente realizada por celulasas. As celulasas consistem numa mistura de diferentes enzimas que atuam sinergicamente nas moléculas de celulose. Este processo é executado em três etapas: adsorção das celulasas sobre a superfície da celulose, a biodegradação da celulose em açúcares simples e a dessorção da celulase (Sun and Cheng, 2002). Um sistema típico de celulase inclui a endoglucanase, exoglucanase e a β -glicosidase. A endoglucanase atua na quebra aleatória das ligações glicosídicas β -1,4 da celulose. Por outro lado, a exoglucanase atua nas unidades de celobiose existentes. Estas unidades de celobiose, que são resultado da ação da endoglucanase e da exoglucanase, são finalmente convertidas em glicose com a ação da β -glicosidase (Zabed *et al.*, 2017).

2.3.2.1.2. Hidrólise enzimática da hemicelulose

Ao contrário da celulose, a hemicelulose é quimicamente mais complexa e, por isso, a sua degradação requer múltiplos sistemas enzimáticos, chamados de hemicelulasas. Tipicamente, um sistema de hemicelulasas contém a endo-xilanase, exo-xilanase, β -xilosidase, arabinofuranosidase, α -galactosidase e a manase (Zabed *et al.*, 2017). Estas

enzimas podem ser produzidas por várias espécies de bactérias e fungos (Mussatto *et al.*, 2011).

2.3.3. Fermentação

A fermentação é um processo bioquímico no qual microrganismos utilizam como substrato os açúcares, metabolizando-os a álcool. Algumas bactérias e leveduras podem metabolizar monossacarídeos (p.e. glicose e frutose) e dissacarídeos (p.e. maltose e sacarose) na ausência de oxigénio, resultando na produção de etanol e CO₂ (Zabed *et al.*, 2017).

A fermentação ocorre em duas etapas:

- 1) Glicólise, em que há degradação da molécula de glicose em ácido pirúvico;
- 2) Redução do ácido pirúvico, que conduz à formação dos produtos de fermentação.

A glicólise é uma via metabólica utilizada por uma grande quantidade de organismos, procarióticos e eucarióticos, que ocorre no citosol das células. Consiste numa sequência de reações químicas que metabolizam uma molécula de glicose em duas moléculas de piruvato com uma produção líquida de duas moléculas de ATP (Brito, 2006).

A redução do ácido pirúvico consiste numa descarboxilação deste por ação da enzima piruvato descarboxilase resultando numa transformação em acetaldeído. Este vai ser reduzido a etanol, por uma reação catalisada pela enzima álcool desidrogenase (Espírito Santo, 2010).

De entre os metabolitos segregados pelas leveduras, o etanol é produzido em maior quantidade. Porém, uma pequena percentagem é convertida em outros produtos. Estes incluem: glicerol, ácidos orgânicos (succínico, acético, láctico, butírico, etc.), aldeídos, ésteres, entre outros compostos voláteis (Malta, 2006).

A Equação 2.1 traduz a reação que ocorre durante o processo fermentativo. A partir desta reação, pode calcular-se o rendimento teórico do etanol. De acordo com a Equação 2.1, 100 kg de glicose originam 51,1 kg de etanol e 48,8 kg de dióxido de carbono (Zabed *et al.*, 2016).



O hidrolisado da biomassa lenho-celulósica contém uma mistura de pentoses (xilose e arabinose) e de hexoses (glicose, galactose, manose) e, por conseguinte, é necessário utilizar neste processo microrganismos que fermentem estes açúcares de forma eficiente (Balat and Balat, 2009). As hexoses são facilmente fermentadas por muitos microrganismos naturais, como por exemplo a *Saccharomyces cerevisiae* e *Zymomonas mobilis*. Por outro lado, este tipo de microrganismos não é capaz de fermentar pentoses. Várias estirpes de leveduras,

incluindo *Pichia stipitis*, *Candida shehatae*, *Pachysolen marxianus*, são capazes de fermentar a xilose e a arabinose (Zabed *et al.*, 2017).

Existem três processos que são usualmente utilizados na produção de bioetanol: hidrólise e fermentação separadas (SHF), sacarificação e fermentação simultâneas (SSF) e sacarificação simultânea e co-fermentação (SSCF). Em SHF, a hidrólise enzimática da biomassa lenho-celulósica é realizada separadamente da fermentação (Azhar *et al.*, 2017). A principal vantagem deste processo é que tanto a hidrólise enzimática quanto a fermentação, funcionam nas suas condições ótimas. No entanto, a acumulação dos açúcares pode ser um fator de inibição para a atividade enzimática (Rastogi and Shrivastava, 2017). Os processos SSF e SSCF têm, globalmente, um processo curto uma vez que a hidrólise enzimática e o processo de fermentação ocorrem simultaneamente no mesmo reator. (Azhar *et al.*, 2017). A principal característica destes processos é que os açúcares formados a partir da biomassa são rapidamente convertidos a etanol, diminuindo assim a acumulação de açúcares no meio. Por outro lado, a principal desvantagem está na dificuldade da otimização dos parâmetros do processo. Por exemplo, as enzimas para a hidrólise enzimática funcionam melhor para temperaturas em torno dos 50°C, mas as condições ótimas para os microrganismos da fermentação alcoólica estão entre os 28 e os 37°C. (Rastogi and Shrivastava, 2017). Em SSF, a fermentação da glicose é realizada separadamente das pentoses, enquanto que em SSCF as pentoses e as hexoses são fermentadas no mesmo reator. SSF e SSCF são ambas preferíveis relativamente a SHF, uma vez que a operação pode se realizada no mesmo tanque. Ambos os processos têm como vantagem o menor custo que ambos acarretam, maior rendimento na produção de etanol e menor tempo de processamento (Azhar *et al.*, 2017).

A fermentação pode ser realizada em modo descontínuo (*batch*), contínuo, *fed-batch* ou semi-contínuo.

Em modo descontínuo, o substrato, o microrganismo e os nutrientes são adicionados no início do processo, sem adição ou remoção do meio. Este modo de operação apresenta um baixo custo de investimento e um menor controlo sobre o processo, sendo por esta razão o método preferencial para a produção do bioetanol nos processos industriais (Balat and Balat, 2009). Por outro lado, a presença de altas concentrações de açúcares no meio de fermentação pode levar à inibição do substrato, resultando desta forma no impedimento do crescimento celular e produção de etanol.

A operação em modo contínuo é realizada pela adição contínua do substrato, meio de cultura e nutrientes, num bioreator que contem microrganismos. Neste caso, o volume da cultura deve ser mantido constante e os produtos da fermentação devem ser retirados, posteriormente, pelo topo do reator. Estes produtos incluem o etanol, células e o açúcar residual. As vantagens

do sistema contínuo sobre o sistema *batch* e *fed-batch* são: maior produtividade, menor volume de reator e menores custos de investimento e de operação. Uma grande desvantagem deste processo é o facto deste processo ser mais passível de contaminações comparativamente com os outros.

O processo *fed-batch* combina os sistemas *batch* e contínuo, através da adição, em períodos constantes, do substrato, do microrganismo e dos minerais ao reator, sendo o efluente retirado descontinuamente. Este processo possui uma elevada produtividade, uma maior quantidade de oxigénio dissolvido no meio, menor tempo de fermentação e menor efeito tóxico dos componentes do meio em comparação com os outros tipos de fermentação (Azhar *et al.*, 2017).

No processo semi-contínuo, uma parte da cultura é removida periodicamente, sendo posteriormente adicionada uma nova. A principal desvantagem deste processo prende-se com o facto de existir um grande risco de contaminações devido ao manuseamento da cultura (Balat and Balat, 2009).

2.3.4. Destilação

Após a etapa de fermentação, o etanol obtido precisa de ser recuperado e purificado. Para isso, é utilizada a destilação.

A nível industrial, a destilação fracionada é uma das técnicas mais comuns. Esta técnica baseia-se na separação de diferentes componentes presentes numa mistura, que apresentem diferentes pontos de ebulição. O equipamento que promove a transferência de massa e de calor entre as correntes líquidas e de vapor saturadas denomina-se de coluna de destilação fracionada. Esta é constituída por um recipiente cilíndrico dentro do qual se encontra uma série de pratos internos, entre os quais circulam vapor e líquido em contracorrente. As duas fases presentes em cada andar sofrem transferência de massa e de calor e assume-se que se encontram em equilíbrio ao deixar o andar. No topo da coluna existe, geralmente, um condensador que arrefece e condensa o vapor proveniente da coluna. Parte do condensado, designado por refluxo, é reenviado para o prato superior. Denomina-se por razão de refluxo a razão entre o caudal da corrente reenviada à coluna e o caudal da corrente produzida no topo que deixa a coluna, o destilado. Na base da coluna encontra-se um reebulidor que vaporiza parte da corrente de líquido da base para o prato inferior, onde entra sob a forma de vapor. A corrente retirada na base da coluna designa-se por resíduo ou produto de cauda. Na figura seguinte encontra-se um esquema de uma coluna de destilação fracionada.

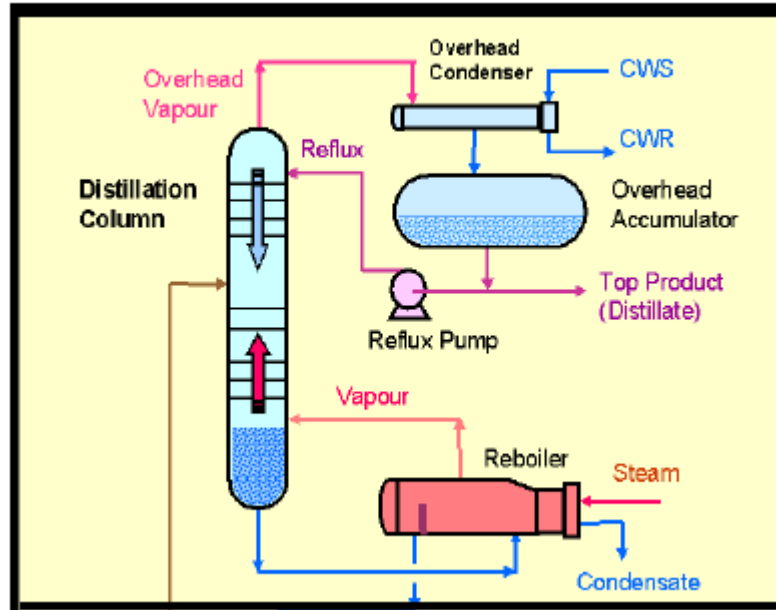


Figura 2.9 Esquema de uma coluna de destilação fracionada (Separation Processes (2018))

Genericamente, a coluna de destilação fracionada é constituída por uma série de andares em equilíbrio que vão promovendo, sucessivamente, o enriquecimento nos componentes mais voláteis, da fase vapor que sobe na coluna, e nos componentes menos voláteis, da fase líquida que desce na coluna. A zona da coluna acima do ponto de entrada da alimentação designa-se por zona de retificação, enquanto que a zona abaixo se designa por zona de esgotamento (Ribeiro and Silva, 2012).

3. Descrição do Processo de Produção de Bioetanol a partir da Borra de Café

O processo de produção de bioetanol a partir da borra de café compreende várias etapas até se obter o produto final desejado. Este processo encontra-se representado esquematicamente na Figura 3.1.

A borra de café, que resulta como um resíduo da produção de café solúvel em elevada quantidade, é armazenada num reservatório (A1). De forma a ser possível o transporte desta matéria-prima até ao reator em que se irá dar a primeira etapa do processo, foi colocado um parafuso sem-fim após o reservatório A1.

A primeira etapa, o pré-tratamento ácido, ocorre em dois reatores (R1 e R2) agitados e encamisados. A quantidade disponível de borra de café (8 toneladas, por cada *batch* que vai ser realizado) será dividida pelos dois reatores. Nestes reatores é adicionada uma corrente de ácido sulfúrico 5% (v/v) juntamente com a borra de café. O objetivo desta etapa é melhorar a acessibilidade das enzimas na etapa seguinte ao pré-tratamento. A corrente de ácido entra nos reatores, previamente aquecida a 85°C. A mistura borra de café e ácido sulfúrico permanece no reator durante 60 minutos, a uma temperatura de 85°C e a 50 rpm.

De seguida, a mistura ácida segue para um decantador (D1) onde é feita a separação das partículas sólidas. Esta decantação é realizada durante 90 minutos. Após a separação, a fração líquida segue para a etapa seguinte. O destino da fração sólida resultante (armazenada no reservatório A7), apesar de não ter sido considerado nesta dissertação, uma vez que é composta maioritariamente por borra de café com características ácidas poderia ser neutralizada e depois utilizada num processo de extração de lípidos que seriam utilizados na produção de biodiesel.

A etapa seguinte é a sacarificação e fermentação simultâneas. No entanto, para que esta etapa se dê da melhor forma possível, é necessário que a mistura esteja esterilizada de forma a evitar possíveis contaminações que possam existir na fase da fermentação com a adição de um microrganismo. Esta esterilização é feita através de um aquecimento da mistura seguido de um acentuado arrefecimento. Este aumento e diminuição de temperatura é realizado por dois permutadores de placas (P1 e P2).

No primeiro permutador (P1), o objetivo é elevar a temperatura da mistura desde os 85 até aos 95°C. Para isso, é utilizada uma corrente de vapor proveniente de uma caldeira a 125°C. Após a passagem no permutador, a sua temperatura diminui para 100°C e é encaminhado para um sistema de extração.

No permutador seguinte (P2), a mistura previamente aquecida a 95°C no P1, sai a 35°C diretamente para os reatores onde ocorrem a sacarificação e fermentação simultâneas (R3, R4 e R5). Este arrefecimento é conseguido através de uma corrente de H₂SO₄ 5% (v/v) que se encontra num reservatório (A2) à temperatura ambiente, 25°C. Esta corrente de ácido sai do permutador a 85°C e entra diretamente nos reatores R1 e R2.

Existe ainda um terceiro permutador (P3) que tem como objetivo criar duas correntes quentes para serem fornecidas às camisas de aquecimento dos reatores R1 a R5. Os reatores R1 e R2 são mantidos a uma temperatura de 85°C e os reatores R3, R4 e R5 a 35°C. As correntes de entrada no P3 são a corrente de H₂SO₄ 5% (v/v) que se encontra no reservatório A2 e a corrente de vapor a 125°C. A corrente de ácido sulfúrico sai a 35°C para aquecimento do R3, R4 e R5 e a corrente de vapor sai a 85°C para aquecimento dos reatores R1 e R2.

A etapa de sacarificação e fermentação simultâneas é realizada em três reatores fechados. Estes reatores funcionam de modo descontínuo, isto é, enquanto um dos reatores estiver na fase de fermentação, o segundo pode ser carregado e o terceiro pode ser carregado quando se estiver a descarregar o primeiro. Admitiu-se que o tempo de sacarificação e fermentação simultâneas seria de 50 horas (2h para que ocorra a hidrólise enzimática e 48h para a fermentação). Estes reatores são alimentados com a mistura a 35°C proveniente do permutador 2 (P2); uma corrente de hidróxido de sódio (reservatório A3) para alteração do pH da mistura (cerca de 4 na escala de Sorensen), de forma a que a mistura esteja com um pH mais elevado que o inicial para que possa utilizar de uma forma correta a enzima; a corrente de enzima *Viscozyme L* (reservatório A4) e uma corrente de levedura *Saccharomyces cerevisae* (reservatório A5), para que ocorra a fermentação.

A corrente de saída da etapa anterior é encaminhada para a primeira coluna de destilação (D1). A fase leve resultante (cerca de 17,3% em etanol) é encaminhada para a segunda coluna (D2). O produto de topo resultante da segunda coluna de destilação (etanol 80%) é armazenado num reservatório (A6) e as fases pesadas de cada coluna são utilizadas como correntes de entrada na caldeira para produção de vapor.

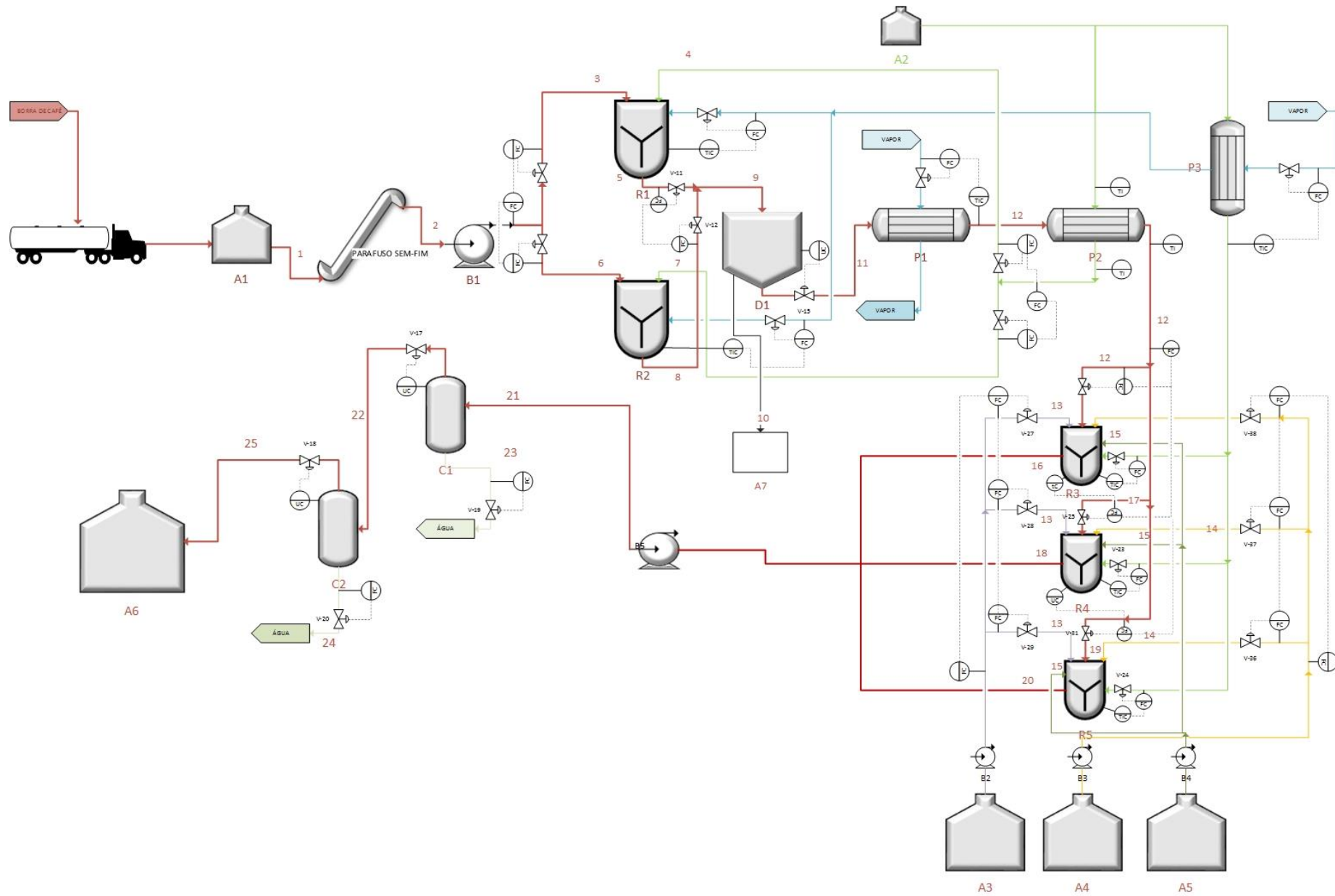


Figura 3.1 Diagrama de processo de produção de bioetanol a partir de borra de café

3.1. Balanços de massa

Neste ponto serão realizados os balanços de massa tendo em vista analisar o fluxo de matéria em todas as etapas do processo, isto é, em todas as correntes de fluxo do processo. Admitindo assim a disponibilidade diária (*batch*) de 8 toneladas de borra de café irá calcular-se o volume anual de bioetanol que se irá produzir. Esta unidade industrial labora 335 dias por ano, sendo que os restantes serão de paragem para manutenção, retificação e limpeza dos equipamentos.

3.1.1. Balanço de massa ao parafuso sem-fim

Este equipamento é o primeiro a ser utilizado no processo. Trata-se de um sistema mecânico que transporta a borra de café desde o seu local de armazenamento até ao primeiro reator, R1, onde se dá o pré-tratamento da biomassa. Como se trata apenas de uma etapa mecânica, então, o fluxo de massa desta corrente é igual ao da entrada do Reator 2.

Para a determinação da quantidade de cada componente existente na biomassa, nomeadamente celulose, hemicelulose e lenhina, tomou-se como referência o estudo de Gomes (2016), onde foram determinadas as percentagens destes constituintes na borra de café.

As correntes e respetivas massas estão apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 3.1 Tabela de entradas e saídas referentes ao parafuso sem-fim

Componente/ Corrente	1	2
Celulose (ton)	2,22	2,22
Hemicelulose (ton)	0,66	0,66
Lenhina (ton)	1,18	1,18
Água (ton)	3,94	3,94
Total	8,00	8,00

3.1.2. Balanço de massa ao Reator 1

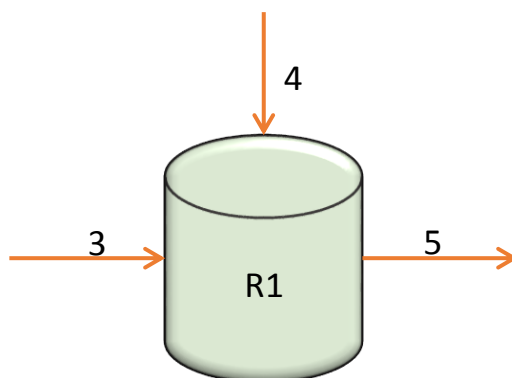


Figura 3.2 Representação do Reator 1 e respectivas correntes

O Reator 1 é um reator perfeitamente agitado e nele ocorre a etapa de pré-tratamento químico da borra de café. Neste, entra a corrente 3 que é resultado da divisão da corrente 2 em duas correntes, e a corrente 4, que consiste na entrada de ácido sulfúrico diluído 5% (v/v), e sai a correntes 5. A escolha deste reagente bem como a quantidade utilizada teve em conta os resultados obtidos na dissertação anteriormente citada. Assim, utilizam-se 800 mL de ácido por cada 40 g de borra de café. Partindo da massa total de biomassa e relacionando com a informação referida sobre o ácido, determina-se o volume de ácido sulfúrico a adicionar no reator 1, sendo de 80000 L. Com a massa volúmica do ácido, calcula-se a quantidade a adicionar, sendo de 146,8 ton.

Apesar das condições de pré-tratamento não serem exatamente as mesmas (no que diz respeito à concentração do ácido e do tempo de ensaio), utilizou-se (McMillan, 1994) como referência para determinar quais as percentagens de celulose, hemicelulose e lenhina após o pré-tratamento químico com ácido sulfúrico 5% (v/v). Esta referência aponta para uma redução de cerca de 86,5% de hemicelulose, de 14% de lenhina e de 1,8% de celulose.

Assim, estima-se que tenham sido solubilizadas 0,285 ton de hemicelulose e as restantes 0,045 ton mantêm-se até ao final do processo na forma de resíduos, sem intervirem no processo. Relativamente à celulose e à lenhina, foram convertidas 0,020 ton e 0,0826 ton, respetivamente.

Na tabela seguinte encontra-se o resumo dos fluxos de massa desta operação.

Tabela 3.2 Tabela de entradas e saídas referentes ao Reator 1

Componente/Corrente	3	4	5
Celulose (ton)	1,11	0	0,020
Hemicelulose (ton)	0,33	0	0,285
Lenhina (ton)	0,59	0	0,0826
Água (ton)	1,97	0	1,971
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	0	146,8	146,8
Resíduos (ton)	0	0	1,642
Total	4,00	146,8	150,8

3.1.3. Balanço ao Reator 2

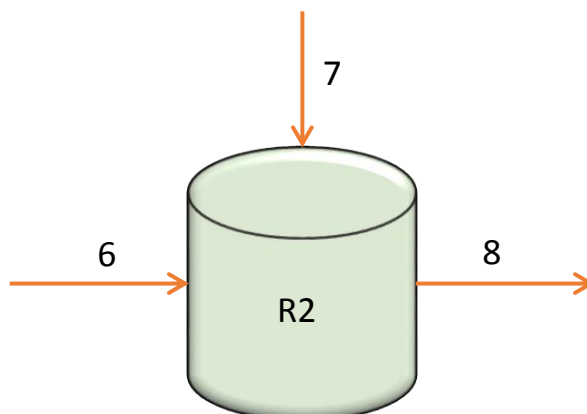


Figura 3.3 Representação do Reator 2 e respectivas correntes

Este reator mantém as mesmas características do Reator 1. As correntes de entrada, 6 e 7, são as mesmas correntes de entrada do reator 1 (3 e 4) e a corrente de saída, 8, possui também as mesmas quantidades dos componentes da corrente 5.

Na tabela seguinte encontra-se o resumo dos fluxos de massa desta operação.

Tabela 3.3 Tabela de entradas e saídas referentes ao Reator 2

Componente/Corrente	6	7	8
Celulose (ton)	1,11	0	0,020
Hemicelulose (ton)	0,33	0	0,285
Lenhina (ton)	0,59	0	0,0826
Água (ton)	1,97	0	1,971
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	0	146,8	146,8
Resíduos (ton)	0	0	1,642
Total	4,00	146,8	150,8

3.1.4. Balanço de massa ao Decantador 1

Após a etapa de pré-tratamento químico, as correntes de saída dos reatores 1 e 2 unem-se, formando assim a corrente 9. Esta corrente segue para um decantador, D1, com o objetivo de separar a fase sólida da fase líquida.

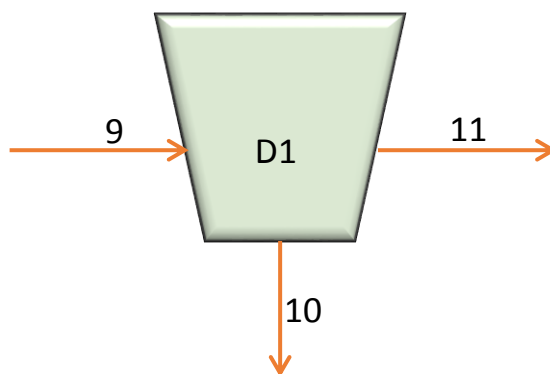


Figura 3.4 Representação do Decantador 1 e respectivas correntes

As correntes de saída, 10 e 11, são respetivamente a corrente de sólidos e a corrente de líquido que segue para o processo. A corrente 10, composta maioritariamente por borra de café com características ácidas, como referido anteriormente poderá ser aproveitada para extração de óleo para produção de biodiesel, ficando armazenada no reservatório A7. Por sua vez, a corrente 11 contém os mesmos componentes na mesma proporção que a corrente 9, à exceção dos resíduos que são decantados e recolhidos na corrente 10.

Tabela 3.3 Tabela de entradas e saídas referentes ao Decantador 1

Componente/Corrente	9	10	11
Celulose (ton)	0,040	0	0,040
Hemicelulose (ton)	0,570	0	0,570
Lenhina (ton)	0,165	0	0,165
Água (ton)	3,94	0	3,94
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	293,6	0	293,6
Resíduos (ton)	3,28	1,886	0
Total	301,6	1,886	298,3

3.1.5. Balanço de massa ao Reator 3

O Reator 3 é um dos reatores em que ocorre a etapa de sacarificação e fermentação simultâneas. Este é um reator fechado e as correntes de entrada são a 12, 13, 14 e 15. A corrente 13 é constituída por hidróxido de sódio que é adicionado com o objetivo de acertar o pH da corrente 12; a corrente 14 é a corrente de enzima que é adicionada para que se dê a hidrólise enzimática e a corrente 15 é constituída pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* com 70% de humidade (Diniz, 2008). A corrente 12 trata-se apenas de uma das 3 divisões da corrente 11.

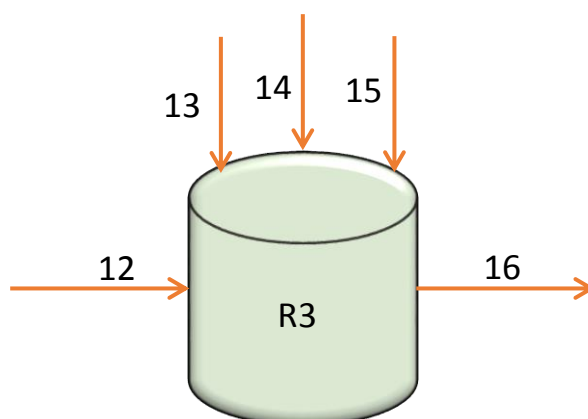


Figura 3.5 Representação do Reator 3 e respectivas correntes

A quantidade de hidróxido de sódio que deve ser adicionada ao reator para tornar a mistura da corrente 11 alcalina (pH=4) foi determinada através dos seguintes cálculos:

$$pK_a \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1,99$$

$$\rho \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ a } 25^\circ\text{C} = 1,8356 \text{ g/cm}^3$$

Para a solução de ácido sulfúrico a 5% (v/v):

$$\rho \text{ H}_2\text{SO}_4 = m \text{ H}_2\text{SO}_4 / V \text{ H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1,8356 \times 5 \Leftrightarrow m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 9,178 \text{ g}$$

$$n \text{ H}_2\text{SO}_4 = m \text{ H}_2\text{SO}_4 / MM \text{ H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow n \text{ H}_2\text{SO}_4 = 9,178 / 98,08 \Leftrightarrow n \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,0936 \text{ mol}$$

$$\text{Para 1 L de solução: } c \text{ H}_2\text{SO}_4 = n \text{ H}_2\text{SO}_4 / V \text{ H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow c \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,0936 / 1 \Leftrightarrow c \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,0936 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH desejado} = 4$$

$$\text{pH} - \text{pK}_a = 4 - 1,99 = 2,01$$

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \Leftrightarrow \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 2,01 \Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{2,01} = 102,3$$

$$\frac{x}{0,0936 - x} = 102,3 \Leftrightarrow x = 0,0927 \text{ mol}$$

Para uma concentração de 1 mol/L de NaOH:

$$\frac{0,0927}{1} = 0,0927 \text{ L} = 92,7 \text{ mL para 1 L de solução}$$

$$92,7 \text{ mL NaOH} \times 80 \text{ 000 L H}_2\text{SO}_4 = 7416 \text{ L NaOH}$$

Assim, a corrente 13 será constituída por 7416 L de NaOH que convertido em massa através da massa volúmica do hidróxido de sódio ($\rho \text{ NaOH a } 25^\circ\text{C} = 2130 \text{ kg/m}^3$), corresponde a 15796 kg.

A quantidade de enzima da corrente 14 relaciona-se com a borra de café na proporção de 100 μL por cada grama de borra (Gomes, 2016). Assim, a quantidade total de enzima a adicionar ao reator é de 2,67 L. Atendendo à massa volúmica da enzima, $\rho \text{ enzima a } 25^\circ\text{C} = 1,2 \text{ g/mL}$, a massa de enzima a adicionar ao reator é de 3,2 kg.

Na corrente 15 entra a levedura *Saccharomyces cerevisiae* com 70% de humidade. Assim, pela relação encontrada na bibliografia (Diniz, 2008), supõe-se que seja necessário 100 kg de levedura por uma tonelada de açúcares fermentáveis.

No que diz respeito à redução da celulose em glicose e da hemicelulose em hexoses+pentoses, recorreu-se à informação existente na mesma referência bibliográfica. Esta indica que para um processo com algumas semelhanças a este, o grau de conversão seria de 78,9%.

Desta forma, a partir do rendimento pode determinar-se, com o auxílio da Equação 3.1, a massa total que se converte e também a massa de glicose e de hexoses e pentoses.

$$\text{rendimento} = \frac{\text{massa total que se converte}}{\text{massa celulose+massa hemicelulose}} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$0,789 = \frac{\text{massa total que se converte}}{0,0133+0,190} \Leftrightarrow \text{massa total que se converte} = 0,160 \text{ ton}$$

Considerando que a conversão se dá na mesma proporção estequiométrica, obtém-se 0,01052 ton de glicose e 0,150 ton de pentoses + hexoses. Desta forma, a massa de levedura a adicionar é determinada através do seguinte cálculo:

$$\text{massa levedura a adicionar} = \frac{160 \times 100}{1000} = 16 \text{ kg}$$

Como se assumiu que a corrente de levedura entra com 70% de humidade, é necessário determinar a quantidade de água que entra nesta corrente.

$$16 \times 0,70 = 11,2 \text{ kg}$$

$$0,30 = \frac{11,2}{x} \Leftrightarrow x = 37,3 \text{ kg de água}$$

Como na fermentação as leveduras têm tendência a multiplicar/dividir-se, então assume-se que se forma 5% da quantidade que entrou no reator, atingindo assim 0,0168 ton na totalidade.

A corrente de saída, 16, é rica em dióxido de carbono formado na fermentação, etanol, água, levedura e outros constituintes presentes nas correntes de entrada do reator. Nesta corrente é necessário considerar-se a massa de celulose e hemicelulose que não se converteu em glicose e pentoses ao longo do processo, sendo assim arrastada até ao final juntamente com os resíduos, mantendo-se inalterada sem interferir no processo. A massa de NaOH continuará também no processo até ao final.

Zabed et al., 2017 refere que 100 kg de glicose produzem 48,4 kg de CO₂ e Diniz, 2008 refere que 1 kg de pentoses formam 0,567 kg de CO₂. Obtém-se assim um total de 0,0902 ton de dióxido de carbono.

Para determinar a produção de bioetanol utilizou-se a % de conversão escolhida na bibliografia Zabed et al., 2017, isto é, forma-se 0,511 g de etanol por cada grama de glicose e pela referência Diniz, 2008, forma-se 0,4344 g de etanol por cada grama de holoceluloses. Desta forma obtém-se um total de 0,0706 ton de bioetanol.

A tabela seguinte resume todas as quantidades que entram e saem desta etapa do processo.

Tabela 3.4 Tabela de entradas e saídas referentes ao Reator 3

Componente/Corrente	12	13	14	15	16
Celulose (ton)	0,0133	0	0	0	0,179
Hemicelulose (ton)	0,190	0	0	0	0,04
Lenhina (ton)	0,055	0	0	0	0,055
Água (ton)	1,31	0	0	0,0373	1,35
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	97,9	0	0	0	97,9
Glicose (ton)	0	0	0	0	0,01052
Pentoses + hexoses (ton)	0	0	0	0	0,150
Hidróxido de sódio (ton)	0	15,8	0	0	15,8
Enzima (ton)	0	0	0,0032	0	0,0032
Levedura (ton)	0	0	0	0,016	0,0168
Dióxido de carbono (ton)	0	0	0	0	0,0902
Etanol (ton)	0	0	0	0	0,0706
Resíduos	0	0	0	0	0
Total	99,5	15,8	0,0032	0,0533	115,7

3.1.6. Balanço de massa ao Reator 4

Este reator é em tudo semelhante ao Reator 3. As correntes de entrada são a corrente 17, 13, 14 e 15. A corrente de saída é a número 18. Na figura seguinte encontra-se um esquema deste reator.

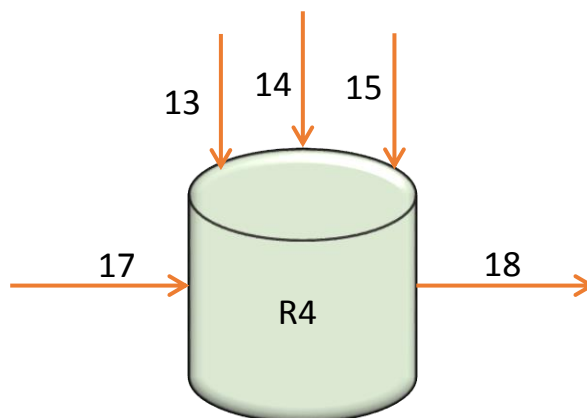


Figura 3.6 Representação do Reator 4 e das respetivas correntes

A tabela seguinte é constituída por todas as quantidades que entram e saem desta etapa do processo.

Tabela 3.6 Tabela de entradas e saídas referentes ao Reator 4

Componente/Corrente	17	13	14	15	18
Celulose (ton)	0,0133	0	0	0	0,179
Hemicelulose (ton)	0,190	0	0	0	0,04
Lenhina (ton)	0,055	0	0	0	0,055
Água (ton)	1,31	0	0	0,0373	1,35
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	97,9	0	0	0	97,9
Glicose (ton)	0	0	0	0	0,01052
Pentoses + hexoses (ton)	0	0	0	0	0,150
Hidróxido de sódio (ton)	0	15,8	0	0	15,8
Enzima (ton)	0	0	0,0032	0	0,0032
Levedura (ton)	0	0	0	0,016	0,0168
Dióxido de carbono (ton)	0	0	0	0	0,0902

Etanol (ton)	0	0	0	0	0,0706
Resíduos	0	0	0	0	0
Total	99,5	15,8	0,0032	0,0533	115,7

3.1.7. Balanço de massa ao Reator 5

Tal como os Reatores 3 e 4, o Reator 5 é igual a estes. Na figura seguinte encontra-se um esquema deste reator.

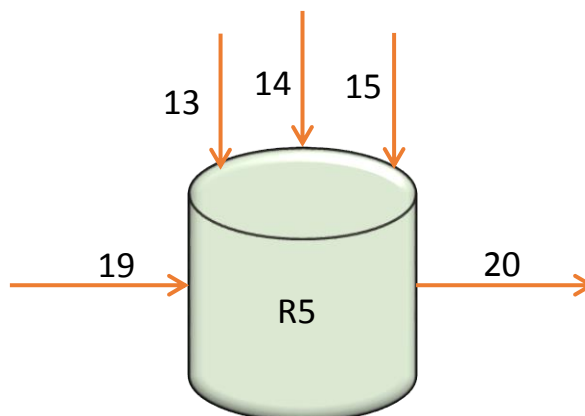


Figura 3.7 Representação do Reator 5 e das respetivas correntes

Segue-se a Tabela 3.5 com as entradas e saídas do Reator 5.

Tabela 3.5 Tabela de entradas e saídas referentes ao Reator 5

Componente/Corrente	19	13	14	15	20
Celulose (ton)	0,0133	0	0	0	0,179
Hemicelulose (ton)	0,190	0	0	0	0,04
Lenhina (ton)	0,055	0	0	0	0,055
Água (ton)	1,31	0	0	0,0373	1,35
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	97,9	0	0	0	97,9
Glicose (ton)	0	0	0	0	0,01052
Pentoses + hexoses (ton)	0	0	0	0	0,150
Hidróxido de sódio (ton)	0	15,8	0	0	15,8

Enzima (ton)	0	0	0,0032	0	0,0032
Levedura (ton)	0	0	0	0,016	0,0168
Dióxido de carbono (ton)	0	0	0	0	0,0902
Etanol (ton)	0	0	0	0	0,0706
Resíduos	0	0	0	0	0
Total	99,5	15,8	0,0032	0,0533	115,7

3.1.8. Balanço de massa à Coluna de Destilação 1

À coluna de destilação, representada pela Figura 3.8, chega a corrente 21, que diz respeito à soma das correntes 16, 18 e 20 provenientes das saídas dos reatores de sacarificação e fermentação simultâneas.

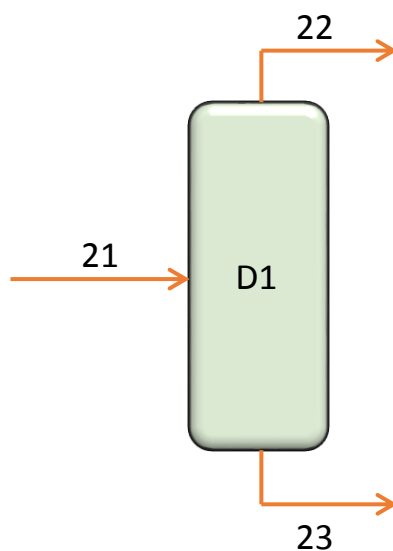


Figura 3.8 Representação da Coluna de Destilação 1 e das respectivas correntes

A corrente 21 constitui a alimentação da coluna de destilação. Por uma questão de simplificação, admitiu-se que esta será rica em água e etanol, apenas. No entanto, deve ter-se em conta que num projeto mais detalhado, todos os outros constituintes da corrente devem ser considerados. Neste tipo de mistura é difícil a separação na totalidade do etanol e da água, uma vez que há formação de um azeótropo (T_e etanol = 78,3°C; T_e água = 100°C). Nesta dissertação assumiu-se que com a primeira coluna de destilação será possível obter etanol a 80%. Desta forma, na corrente 22, obtém-se 0,170 ton de etanol e 0,810 ton de água. Na corrente 23 obtém-se 0,0424 ton de etanol e 3,24 ton de água. Os restantes constituintes que

entraram com a corrente 21 e que não foram contabilizados, serão considerados como resíduos na corrente 23.

Na tabela seguinte constam as entradas e saídas da Coluna de Destilação 1.

Tabela 3.6 Tabela de entradas e saídas referentes à Coluna de Destilação 1

Componente/Corrente	21	22	23
Celulose (ton)	0,537	0	0
Hemicelulose (ton)	0,120	0	0
Lenhina (ton)	0,165	0	0
Água (ton)	4,05	0,810	3,24
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	293,1	0	0
Glicose (ton)	0,0316	0	0
Pentoses + hexoses (ton)	0,45	0	0
Hidróxido de sódio (ton)	47,4	0	0
Enzima (ton)	0,0096	0	0
Levedura (ton)	0,0504	0	0
Dióxido de carbono (ton)	0,271	0	0
Etanol (ton)	0,212	0,170	0,0424
Resíduos	0	0	342,1
Total	346,4	0,98	345,4

3.1.9. Balanço de massa à Coluna de Destilação 2

A corrente de entrada da coluna de destilação 2 é a corrente 22. As correntes de saída serão a 24 e 25.

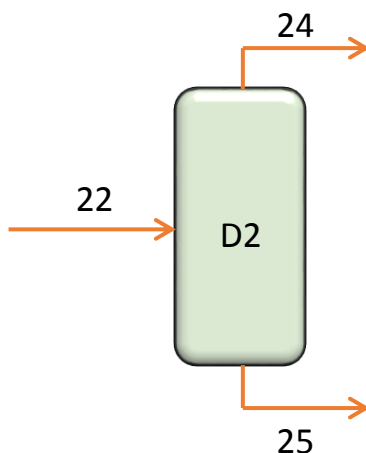


Figura 3.9 Representação da Coluna de Destilação 2 e das respectivas correntes

Assumiu-se que nesta coluna de destilação se obtém etanol a 95%. Assim, a corrente 24 é composta por 0,161 ton de etanol e 0,0405 ton de água. Por sua vez, a corrente 25 é composta por 0,00848 ton de etanol e 0,770 ton de água.

Tabela 3.7 Tabela de entradas e saídas referentes à Coluna de Destilação 2

Componente/Corrente	22	24	25
Celulose (ton)	0	0	0
Hemicelulose (ton)	0	0	0
Lenhina (ton)	0	0	0
Água (ton)	0,810	0,0405	0,770
Ácido Sulfúrico 5% (v/v) (ton)	0	0	0
Glicose (ton)	0	0	0
Pentoses + hexoses (ton)	0	0	0
Hidróxido de sódio (ton)	0	0	0
Enzima (ton)	0	0	0
Levedura (ton)	0	0	0
Dióxido de carbono (ton)	0	0	0

Etanol (ton)	0,170	0,161	0,00848
Resíduos	0	0	0
Total	0,98	0,202	0,778

3.2. Balanços de Energia

Neste subcapítulo realizam-se os balanços de energia, os quais só são realizados nas operações onde ocorrem diferenças significativas de temperatura e onde implicam gastos de energia (por exemplo, nas bombas doseadoras). É necessário então fazer os balanços energéticos ao parafuso sem fim que requer energia para o seu funcionamento; a todos os reatores uma vez que possuem sistemas de agitação; a todos os permutadores; às bombas doseadoras e às colunas de destilação.

3.2.1. Parafuso sem fim

Para a determinação da potência requerida para o funcionamento deste equipamento, recorreu-se à bibliografia (UFBA (2018)). O cálculo da potência é dado pela Equação 3.2:

$$P_P = \frac{Q_P \cdot H_P}{367} + C_0 \cdot \frac{Q_P \cdot L_P}{367} \quad \text{Equação 3.2}$$

Por uma questão de simplificação, admitiu-se que l_p toma o valor de 3 metros. O valor de H já se encontra calculado em Anexo. C_0 toma o valor de 1,2 (pó granuloso). Assim,

$$P_P = \frac{0,333 \times 1,026}{367} + 1,2 \times \frac{0,333 \times 3}{367} \Leftrightarrow P_P = 4,20 \text{ W}$$

3.2.2. Sistema de Agitação dos Reatores 1, 2, 3, 4 e 5

A escolha é feita através do gráfico da Figura 10.57 da referência bibliográfica (Sinnott, 2005). Para uma viscosidade de 0,86 Ns/m² e um volume de reator de 3,49 m³, o sistema de agitação escolhido foi um sistema de hélices.

O cálculo da potência requerida pelo sistema de agitação é dado pela seguinte equação:

$$P_{SA} = G^2 \cdot \mu \cdot V_{SA} \quad \text{Equação 3.3}$$

Para um tipo de mistura lenta, G varia entre 50 s⁻¹ e 150 s⁻¹. Admitiu-se para este dimensionamento $G = 100 \text{ s}^{-1}$.

$$P_{SA} = 100^2 \times 0,86 \times 3,49 = 30 \text{ kW}$$

Isto significa que a potência requerida para o sistema de hélices é de 30 kW.

Também no Reator 2 e no Reator 3 existe um sistema de agitação. No Reator 2 a potência requerida é a mesma por se tratar de um reator exatamente igual ao Reator 1. Os Reatores 3, 4 e 5 tratando-se de reatores com maior volume, necessitam de um novo cálculo para a determinação da potência requerida. Pela Equação 3.3 e para um volume de reator de 11,8 m³, a potência requerida para o sistema de agitação é de 101,5 kW.

3.2.3. Permutador 1

Segue-se o balanço de energia ao Permutador 1. Opta-se por colocar um permutador de calor na corrente 11 (corrente de saída do Decantador 1) a fim de elevar a temperatura da mistura desde os 85°C até aos 95°C. Para isso, é utilizada uma corrente de vapor a 125°C. Após a passagem no permutador a sua temperatura diminui para 100°C. O esquema do permutador encontra-se na figura seguinte.

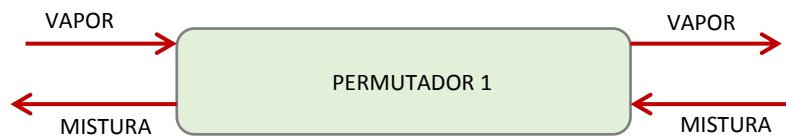


Figura 3.10 Representação do Permutador 1 e das respectivas correntes

Através da equação seguinte, determinou-se o valor do calor libertado e absorvido.

$$Q = \dot{m} c_p (T_{\text{saída}} - T_{\text{ent}}) \quad \text{Equação 3.4}$$

Neste dimensionamento admitiu-se que as perdas de calor seriam desprezáveis e, por isso, o calor trocado na corrente quente é igual ao calor trocado na corrente fria. Assim, o valor do calor obtido é de 54,5 kW.

3.2.4. Permutador 2

A escolha deste permutador deve-se à necessidade de um arrefecimento até 35°C da mistura que sai do Permutador 1 a 95°C. Para isso, utiliza-se uma corrente de H₂SO₄ 5% (v/v) que se encontra num reservatório à temperatura ambiente (25°C). Na Figura 3.11 encontra-se um esquema do permutador.

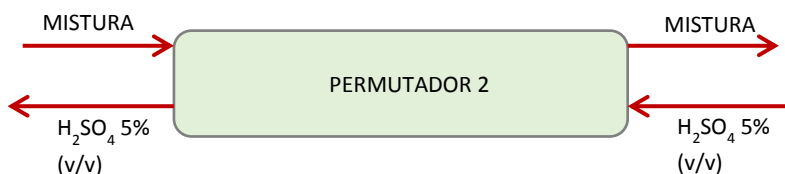


Figura 3.11 Representação do Permutador 2 e das respetivas correntes

Tal como sucede no Permutador 1, admitiu-se que as perdas de calor seriam desprezáveis. Pela Equação 3.4 determinou-se o calor obtido, sendo de 318 kW.

3.2.5. Permutador 3

O Permutador 3 tem como objetivo a criação de duas correntes quentes para serem fornecidas às camisas de aquecimento dos reatores R1 a R5. As correntes de entrada no P3 são a corrente de H₂SO₄ 5% (v/v) que se encontra num reservatório e a corrente de vapor a 125°C. Na figura seguinte encontra-se um esquema do permutador 3.

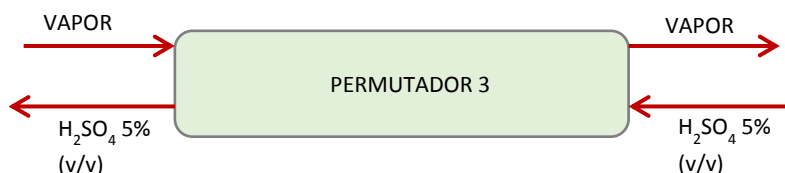


Figura 3.12 Representação do Permutador 3 e das respetivas correntes

Pela Equação 3.4 e admitindo as perdas de calor desprezáveis, o calor trocado neste permutador é de 47,8 kW.

3.2.6. Bomba 1 / Bomba 2 / Bomba 3

A escolha das bombas 1, 2 e 3 foi feita com base no seu objetivo. As três bombas estão a funcionar para debitarem o caudal correto de NaOH, de enzima e de levedura aos Reatores 3, 4 e 4. Como tal, foram escolhidas bombas doseadoras. A potência consumida de cada uma delas, com base no caudal debitado e da altura manométrica de cada uma, encontra-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 **Valores de potência consumida (W) para as Bombas 1, 2 e 3**

Bomba	Potência consumida (W)
1	240
2	240
3	67,1

4. Dimensionamento dos equipamentos

O dimensionamento dos equipamentos é uma das etapas mais importantes de um projeto de uma unidade industrial. Neste projeto, bem como noutros projetos preliminares, recorrem-se a aproximações e por vezes são assumidos alguns valores de forma a ser possível o desenvolvimento do mesmo. Por esta razão, nem sempre é possível obter valores reais para os equipamentos, não só porque o processo ainda não está totalmente desenvolvido, mas também porque os valores assumidos podem não ir de encontro à realidade do processo. Nesta dissertação foram feitas algumas analogias a processos idênticos a este em que utilizavam diferentes matérias-primas, mas com semelhança na sua constituição.

4.1. Transportador de parafuso sem-fim

O transportador escolhido para este processo é fornecido pela empresa *Intrino*, que executa o modelo sob o pedido do cliente. Na figura seguinte encontra-se um esquema do transportador.

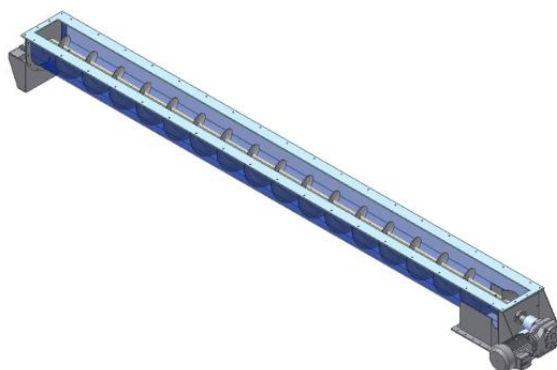


Figura 4.1 **Parafuso sem-fim** (fonte: Intrino, 2018)

Após o dimensionamento do transportador para um caudal de 0,333 ton/h, correspondentes ao caudal de borra de café a ser transportado para o pré-tratamento, determinou-se um comprimento de 3 metros e uma altura de 1,03 m. O fator de inclinação escolhido foi de 20°. Os exemplos de cálculo para este equipamento encontram-se em Anexo.

Relativamente ao tipo de material de construção do transportador, como se trata de uma matéria-prima que não é corrosiva nem que apresenta características especiais que necessitem de ser levadas em conta para o material de construção do equipamento, uma estrutura metálica será a mais indicada.

4.2. Reator 1 / Reator 2 – Pré-Tratamento

Para esta etapa do processo optou-se por escolher um reator perfeitamente agitado, construído pela *BTL Indústrias Metalúrgicas S.A.* A figura seguinte representa um RPA possível para este processo.



Figura 4.2 **Reator 1 e Reator 2** (fonte: BTL - Indústrias Metalúrgicas, 2018)

Este reator tem de ter a capacidade de receber a corrente de borra de café a tratar juntamente com o caudal de ácido sulfúrico. Através dos caudais e do tempo de residência no reator, determinou-se o volume do mesmo sendo ele de aproximadamente $3,5 \text{ m}^3$. Com o volume determinado calcula-se o diâmetro, sabendo que a altura será 1,5 vezes superior ao diâmetro por uma questão de segurança. Assim, o diâmetro determinado para este reator é de 2,3 m e a sua altura é de 3,4 m.

Uma vez que este reator tem de operar a condições isotérmicas, é necessário providenciá-lo de uma camisa de aquecimento de forma a manter a sua temperatura constante. O exemplo de cálculo para este dimensionamento encontra-se em Anexo.

Quanto ao material de construção deste equipamento, atendendo ao facto que se está a trabalhar com ácido sulfúrico, o ideal será utilizar um material plástico (por exemplo: PTFE) uma vez que os materiais revestidos a metal são altamente corrosivos para este tipo de fluído (Sinnott, 2005).

4.3. Decantador

O fornecimento do decantador para este processo é realizado pela empresa *GTM*, sediada em Espanha. A figura seguinte mostra um exemplo de um possível decantador industrial para este processo.



Figura 4.3 **Decantador** (fonte: GTM - Grupo Tecnológico Mediterráneo, 2018)

Após o dimensionamento deste equipamento determinou-se que para um tempo de retenção de 1,5h e para um caudal a decantar de aproximadamente $7 \text{ m}^3/\text{h}$, será necessário um decantador com cerca de 10 m^3 de volume e uma altura de 3,6 m. O exemplo de cálculo para este dimensionamento encontra-se em Anexo.

À semelhança do que sucede no Reator 1 e 2 quanto ao material de construção, atendendo a que a corrente de entrada no decantador é a mistura das duas correntes de saída dos reatores 1 e 2, a especificação anteriormente descrita mantém-se inalterada.

4.4. Permutador de calor 1, 2 e 3

A escolha do tipo de permutadores a utilizar neste processo incidiu sobre os permutadores de placas. Esta escolha foi baseada nas suas principais vantagens: podem ser facilmente desmontados para limpeza, inspeção e manutenção (grande vantagem face aos resíduos de borra de café que possam existir na corrente); as superfícies de permuta de calor podem ser substituídas ou rearranjadas de modo a adaptar o equipamento; a elevada turbulência das placas reduz o sujamento entre 10 e 25% em relação a permutadores tubulares e por fim, possuem uma elevada eficiência térmica (até cerca de 93%).

Um dos potenciais fornecedores para este equipamento é a empresa *Zantia*. Na figura seguinte encontra-se um exemplo de um permutador de placas que poderá ser utilizado neste processo.



Figura 4.4 **Permutador de placas** (fonte: Zantia, 2018)

A corrente que se pretende aquecer neste permutador é a fração líquida resultante do processo de decantação, composta essencialmente por ácido sulfúrico e borra de café solubilizada. Para o aquecimento desta corrente, o fluido escolhido foi uma corrente de vapor saturado.

O dimensionamento deste permutador baseou-se num conjunto de hipóteses em que os parâmetros que eram alterados era a altura, largura e espessura da placa; o espaçamento entre placas; o número de passagens e um valor inicial arbitrado para o coeficiente global de transferência de calor. A escolha da melhor hipótese foi realizada com base no conjunto de características que se traduzem na menor perda de carga, mas também num número de placas aceitável e com dimensões aceitáveis. Assim, as dimensões para o permutador 1 são as que se encontram na tabela seguinte.

Tabela 4.1 **Dimensionamento do Permutador 1**

Característica	Permutador 1
L_{placa} (m)	1,0
w (m)	0,3
b (mm)	5,0
ε (m)	0,003
Nº de passagens	4
Nº de placas	10

Para o dimensionamento do Permutador 2 e do Permutador 3 o procedimento foi o mesmo que o do Permutador 1. No entanto, as correntes que passam em ambos os permutadores são diferentes das dos permutador1. No Permutador 2, o objetivo é aquecer uma corrente de H_2SO_4 5% (v/v) desde os 25°C até aos 85°C, utilizando para isso a corrente de saída de

mistura de borra de café e ácido sulfúrico do permutador 1 ($T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$). No Permutador 3, as correntes de entrada são a corrente de H_2SO_4 5% (v/v) que se encontra no reservatório A1 e a corrente de vapor saturado a 125°C . A corrente de ácido sulfúrico sai a 35°C para aquecimento do R3, R4 e R5 e a corrente de vapor sai a 85°C para aquecimento dos reatores R1 e R2.

Na tabela seguinte encontram-se as dimensões determinadas para os dois permutadores.

Tabela 4.2 **Dimensionamento do Permutador 2 e 3**

Característica	Permutador 2	Permutador 3
L_{placa} (m)	3	0,5
w (m)	0,3	0,3
b (mm)	5	5
ε (m)	0,003	0,003
Nº de passagens	4	4
Nº de placas	35	5

O exemplo de cálculo para este dimensionamento encontra-se em Anexo.

Uma vez que nos três permutadores existe sempre uma corrente com ácido sulfúrico, o material destes permutadores não deve ser de natureza corrosiva. Uma das possíveis soluções passa por revestir as placas dos permutadores com um material que seja altamente resistente a ácidos. Um fluoropolímero (por exemplo: PTFE) poderá ser uma solução.

4.5. Reator 3, 4 e 5 – Sacarificação e Fermentação Simultâneas

Para esta etapa do processo optou-se por escolher um reator fechado, com sistema de agitação, construído pela *BTL Indústrias Metalúrgicas S.A.* A Figura 4.5 representa um RF possível para este processo.



Figura 4.5 **Reator 3, 4 e 5** (fonte: BTL - Indústrias Metalúrgicas, 2018)

Para o dimensionamento deste reator foi levado em conta os volumes de hidróxido de sódio, enzima e levedura a adicionar e também o volume de mosto que é adicionado a cada um dos reatores. A soma de todos estes volumes perfaz um total de $9,8 \text{ m}^3$. No entanto é necessário que os reatores tenham um maior volume uma vez que durante a fermentação se forma dióxido de carbono. Assumiu-se uma margem de 20%. Assim, o volume determinado para o Reator 3, 4 e 5 é de $11,8 \text{ m}^3$.

Para a determinação da altura e do diâmetro dos reatores assumiu-se que estes tinham uma forma cilíndrica. Através do volume de um cilindro e admitindo que por uma questão de segurança a altura é 1,5 vezes superior ao diâmetro, determinaram-se as dimensões dos reatores. Na Tabela 4.3 encontram-se as dimensões.

Tabela 4.3 **Dimensionamento dos Reatores 3, 4 e 5**

Dimensão	Reator 3	Reator 4	Reator 5
Volume (m^3)	11,8	11,8	11,8
Diâmetro (m)	2,2	2,2	2,2
Altura (m)	3,3	3,3	3,3

4.6. Coluna de Destilação 1

A coluna escolhida para este dimensionamento é uma coluna de destilação fracionada, representada na figura seguinte. Este equipamento será fornecido pela empresa *Bachiller*, sediada em Barcelona.



Figura 4.6 **Coluna de Destilação** (fonte: Bachiller, 2018)

Para o dimensionamento deste equipamento foi necessária a determinação do número mínimo de andares; número de andares teóricos; o número de andares da base e do topo da coluna, diâmetro e altura da coluna. Na tabela seguinte encontra-se um resumo das características da coluna.

Tabela 4.4 **Dimensionamento da Coluna de Destilação 1**

Característica	Coluna de Destilação 1
N_{\min}	3,4
N	7,4
N_B	2,5
N_D	6,2
D_c	0,192 m
Z_{coluna}	5,33 m

Após o cálculo dos parâmetros mencionados na tabela anterior, verificou-se através da relação z_{coluna}/D_c (Rodrigues, 2016), se os valores determinados se enquadravam no que seria esperado. De acordo com a bibliografia, a razão z_{coluna}/D_c deve estar entre 20 e 30. O valor obtido neste dimensionamento foi de 27,8. O exemplo de cálculo para este dimensionamento encontra-se em Anexo.

Relativamente ao material de construção deste equipamento, uma vez que se trata de uma mistura de água e etanol, as suas especificações podem ser dadas de acordo com o seu fornecedor.

4.7. Coluna de Destilação 2

A Coluna de Destilação 2 é semelhante à coluna 1. Trata-se de uma coluna de destilação fracionada e o seu fornecedor é o mesmo da coluna 1. O dimensionamento desta seguiu os mesmos trâmites que a coluna 1 e o seu resultado encontra-se na tabela seguinte.

Tabela 4.5 Dimensionamento da Coluna de Destilação 2

Característica	Coluna de Destilação 2
N_{\min}	7,2
N	14,7
N_B	11,4
N_D	3,3
D_c	0,14 m
z_{coluna}	3,0 m

Tal como na coluna 1, foi determinada a razão z_{coluna}/D_c sendo o valor obtido de 21,5.

4.8. Camisas de aquecimento

Tal como foi referido ao longo da descrição de todos os reatores envolvidos neste processo, todos eles possuem uma camisa de aquecimento de forma a manter a temperatura constante ao longo do tempo. Como tal, foi necessário dimensionar cada uma das camisas de acordo com o tamanho do reator envolvido e também o caudal do fluido de aquecimento. Uma vez que se assumiu que as perdas de calor eram desprezáveis em todos os reatores, o cálculo dos caudais que alimentam as camisas de aquecimento tornou-se mais simples.

Cada reator tem a respetiva camisa de aquecimento numerada o número correspondente ao reator, ou seja, o Reator 1 possui a camisa 1, o Reator 2 a camisa 2, e assim sucessivamente.

Através da Equação 3.4 determinou-se o calor da corrente fria (corrente de ácido sulfúrico). Como este calor é igual ao trocado pela corrente quente, através da mesma equação determinou-se o caudal da corrente quente (corrente de vapor). O valor obtido foi de 8,01 kg/h.

Para determinar as dimensões da camisa de aquecimento utilizou-se como referência bibliográfica (Sinnott, 2005). O modelo escolhido para este dimensionamento encontra-se na figura seguinte.



Figura 4.7 **Reator encamisado** (fonte: JEMP - Materiais e Equipamentos, 2018)

Neste tipo de camisas, o fluido de aquecimento/arrefecimento circula no espaço anelar entre a camisa e as paredes do vaso e o calor é transferido através da parede do reator. Para este dimensionamento assumiu-se que todos os reatores seriam providos de camisas de aquecimento na forma de espiral.

De acordo com a bibliografia supracitada, assumiu-se que o diâmetro do sistema de aquecimento seria de 10 cm. A altura da camisa será ligeiramente inferior à altura do reator uma vez que este não se encontra completamente cheio. Assim a altura determinada para a camisa de aquecimento é de 3,0 metros. Admitiu-se também que o passo entre as espirais é de 0,2 m.

Na tabela seguinte encontram-se as dimensões destas camisas de aquecimento.

Tabela 4.6 **Dimensionamento da Camisa de Aquecimento 1, 2, 3, 4 e 5**

Dimensões	Camisa de Aquecimento 1, 2, 3, 4 e 5
Altura da camisa	3,0 m
Passo entre as espirais	0,2 m
Espaçamento entre a camisa e o reator	0,1 m

5. Impacte Ambiental e Segurança

Os impactes ambientais associados à produção industrial de bioetanol estão normalmente associados às etapas do processo. Neste caso serão abordados os impactes relacionados com as matérias-primas envolvidas no processo, bem como o produto final e também as atividades impactantes resultantes de cada etapa.

5.1. Impactos associados à gestão da borra de café

A utilização da borra de café tem a vantagem de estar a prolongar o ciclo de vida desta, de forma a poder ser valorizada. Em circunstâncias normais, a borra de café teria como destino final um aterro sanitário; compostagem ou incineração.

A grande vantagem de um aterro sanitário é que tem uma grande flexibilidade para receber uma gama muito grande de resíduos. No entanto, podem existir problemas de infiltrações, ou seja, no caso da borra de café, os taninos presentes bem como os antioxidantes podem infiltrar-se no solo e nas águas subterrâneas.

No processo de compostagem, está eliminado o fator de poluição do ar, do solo e da água, o que não acontece quando os resíduos orgânicos são lançados a céu aberto. Outro benefício é a eliminação dos custos para remediação de áreas degradadas pelos despejos a céu aberto e confinamento no solo. Por outro lado, este processo apresenta algumas desvantagens como o uso de grandes áreas para implantação dos projetos; uso de mão-de-obra intensivo e a possibilidade de contaminação do composto caso o processo escolhido não for tecnologicamente adequado e operado.

Relativamente à incineração, apesar desta destruir a maior parte da matéria orgânica, apresenta como desvantagens as emissões gasosas, que têm de ser bastante controladas para que sejam mantidas em níveis baixos. Também se pode considerar que esta técnica desperdiça recursos, uma vez que muitos dos objetos e materiais queimados podem ser reutilizados ou reciclados.

5.2. Impactos associados à utilização de ácido sulfúrico

No processo de produção de bioetanol a partir da borra de café, o ácido sulfúrico é utilizado no pré-tratamento ácido da borra e também como fluido de arrefecimento em algumas das etapas do processo. Trata-se de uma substância corrosiva e tóxica que pode causar irritação e queimaduras caso haja inalação, contacto com a pele ou ingestão. Quando em contacto

com a água, este encontra-se dissociado e o sulfato pode formar sais insolúveis e precipitar ou então ser reduzido ou oxidado.

De acordo com a ficha de dados de segurança, o ácido não deve ser descarregado no sistema de esgotos nem no ambiente. Deve, por isso, ser entregue num local autorizado para recolha de resíduos, como por exemplo num aterro oficialmente autorizado (fonte: ficha de segurança ácido).

5.3. Impactos associados à utilização de enzimas

A enzima utilizada neste processo (*Viscozyme L*, nome comercial) é degradada na etapa de hidrólise enzimática, no entanto, existem alguns cuidados que devem ser tomados em consideração. A nível ambiental, não deve ser permitida a sua entrada no sistema de esgotos. A eliminação da enzima deve ser realizada por uma empresa idónea de tratamento de resíduos.

5.4. Impactos associados à utilização de Levedura

A levedura utilizada neste processo (*Saccharomyces cerevisiae*) é consumida aquando da fermentação. Nesta etapa, existe a formação de biomassa que contém ainda resíduos de levedura. O despejo desta em quantidades residuais para o ambiente não apresenta qualquer tipo de desvantagens.

5.5. Impactos associados à utilização de hidróxido de sódio

Esta base é utilizada no processo com a finalidade de neutralizar a mistura borra de café e ácido sulfúrico. À semelhança do ácido sulfúrico, pode causar queimaduras graves quando em contacto com a pele e, por isso, a sua eliminação deve ser feita de acordo com os regulamentos em vigor, evitando desta forma qualquer tipo de contacto direto com o meio ambiente.

5.6. Impactos associados à produção e utilização de bioetanol

A grande vantagem do bioetanol em relação à gasolina está na forma como o combustível é obtido. No caso da produção de bioetanol a partir da borra de café, a matéria-prima não é um recurso mineral finito como se sucede com o petróleo. Apesar do bioetanol produzir menos energia quando comparado com a gasolina, o seu teor em oxigénio torna a combustão mais limpa, e resulta também numa baixa emissão de substâncias tóxicas, uma vez que ajuda na

redução das emissões de dióxido de carbono em 80% comparativamente com a gasolina (Aditiya *et al.*, 2016).

5.7. Segurança

Para a elaboração do plano de segurança recorreu-se ao Decreto-Lei nº 139/2002 de 17 de maio. Este regulamento sobre a Segurança nas Instalações de Fabrico e de Armazenagem de Produtos Explosivos data de 1979 e mantém-se praticamente inalterado até hoje, apenas com alguns ajustamentos em 1985. Recorreu-se também à Portaria nº 53/71 de 3 de fevereiro alterada pela Portaria nº 702/80 de 22 de Setembro que aprova o Regulamento Geral de Segurança e Higiene do Trabalho nos Estabelecimentos Industriais.

5.7.1. Segurança dos trabalhadores

Atendendo a cada tarefa que cada trabalhador desempenha nesta unidade industrial, existem cuidados que têm de ser levados em conta.

Os trabalhadores que operam no parafuso sem fim devem usar óculos adaptados à configuração do rosto, de forma a se protegerem da projeção de estilhaços e de poeiras. Neste tipo de operação, os trabalhadores devem dispor também de calçado de segurança. Este equipamento de proteção é obrigatório em todas as etapas do processo.

Para os trabalhadores que estão responsáveis pelo pré-tratamento, o uso de máscara, óculos e luvas é indispensável uma vez que se encontram expostos ao ácido sulfúrico. Apesar da concentração do ácido ser baixa, podem existir vapores na atmosfera fabril.

Relativamente à etapa de sacarificação e fermentação simultâneas, os responsáveis devem usar os mesmos equipamentos de segurança descritos na etapa anterior uma vez que se encontram expostos não a ácido sulfúrico, mas sim a hidróxido de sódio.

Os trabalhadores encarregados pelas colunas de destilação devem estar providos essencialmente de máscaras especiais de forma a não inalarem constantemente os vapores de etanol produzidos.

5.7.2. Condições gerais de segurança das instalações

As condições gerais de segurança das instalações são definidas pelo Decreto-Lei nº 139/2002 de 17 de maio.

De acordo com o artigo 7º do decreto, a unidade industrial deve ter devidamente separados os seus edifícios. Para tal, a unidade deve constar de uma zona de fabrico (compreendendo uma ou várias linhas de produção); uma zona de armazenagem (destinada a acondicionar matérias-primas, produtos intermédios e produtos explosivos finais); laboratórios (destinados

à realização de ensaios laboratoriais) e também uma zona de eliminação de produtos explosivos e de substâncias perigosas.

No 12º artigo constam as diretivas para a existência de uma zona de segurança. A zona de segurança é definida pela área de terreno exterior aos edifícios que o constituem, delimitada por uma linha que dista de cada edifício pelo valor das respectivas distâncias de segurança para edifícios habitados, determinada nos termos deste decreto. O perímetro da zona de segurança deve dispor de vigilância e estar devidamente assinalado por painéis com a indicação de <ZONA DE SEGURANÇA DE ESTABELECIMENTO DE FABRICO/ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS EXPLOSIVOS>.

De acordo com o artigo 19º, não se armazenam na mesma unidade produtos que apresentam risco de fogo com produtos que apresentam risco de explosão, produtos de natureza combustível, ou produtos cuja estabilidade química, grau de inflamabilidade ou de sensibilidade ao calor, ao choque ou fricção sejam muito diferentes. Isto significa que o armazenamento do ácido sulfúrico e do hidróxido de sódio não pode ser feito juntamente. O armazenamento do ácido sulfúrico deve ser num local com ventilação adequada devido aos vapores que este liberta. Por outro lado, os vapores de etanol apresentam um elevado risco de explosão sendo necessário por isso que estes estejam a uma distância de segurança adequada das matérias primas.

O artigo 24º refere-se aos materiais de construção deste tipo de edifícios. Estas unidades industriais deverão ser construídas com materiais de elevada resistência ao fogo. Poderão ser concebidos de modo a apresentarem uma ou mais zonas de menor resistência, quer localizadas na parte superior, recorrendo a coberturas de material ligeiro, quer lateralmente, pela utilização de paredes fracas, com o fim de não favorecerem o desenvolvimento de pressões interiores muito elevadas e ao mesmo tempo canalizarem os efeitos de qualquer incêndio ou explosão que neles ocorra.

As instalações elétricas que devam existir nos locais onde se fabriquem, manipulem ou armazenem produtos explosivos devem obedecer ao disposto no Regulamento de Segurança de Instalações de Utilização de Energia Elétrica. De acordo com o artigo 30º, em todas as instalações elétricas deve existir um sistema comum de ligação à terra por forma a estabelecer ligação equipotencial entre os elementos estruturais metálicos, tubagens ou outros elementos condutores e os sistemas de proteção eletrostática.

De acordo com o artigo 33º, estas unidades industriais deverão dispor de meios indispensáveis de combate a incêndios capazes de os extinguir logo no início ou de impedir a sua propagação. O estabelecimento fabril, além dos meios de extinção, deverá ter pessoal do próprio estabelecimento, devidamente formado por entidade reconhecida e com

equipamento móvel adequado, pronto a constituir-se em equipa de intervenção, que atua de acordo com o plano de emergência interno.

Por fim, no artigo 40º encontra-se regulada a captação de poeiras, gases e vapores. Nos locais em que se produzam poeiras, gases e vapores suscetíveis de darem lugar a explosões ou intoxicações (neste caso será o local de armazenamento do ácido sulfúrico, do hidróxido de sódio, das colunas de destilação e do local de armazenamento do bioetanol) devem dispor de adequados dispositivos de captação, tão próxima quanto possível dos pontos de formação, possuir um sistema de retenção de poeiras, e ter as partes metálicas ligadas à terra. Nos locais referidos anteriormente devem existir eficientes sistemas de exaustão. As condutas do sistema de exaustão devem ser independentes, estar protegidas contra avarias provocadas por contactos acidentais, ser feitas de materiais incombustíveis, possuir uma resistência e uma espessura suficientes para corresponder às condições de exploração e às exigências de instalação.

5.7.3. Segurança e Higiene no Trabalho

De acordo com o artigo 23º da Portaria nº 702/80 de 22 de setembro, os níveis de concentração de substâncias nocivas existente no ar dos locais de trabalho não devem ultrapassar os definidos em norma portuguesa específica, neste caso é a Norma NP 1796:2014. As substâncias nocivas a que os trabalhadores estão sujeitos nesta unidade industrial são os vapores libertados pelo ácido sulfúrico, pelo hidróxido de sódio e pelo etanol produzido. Os valores limite de exposição destas três substâncias encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 5.1 Valores limite de exposição para o ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e etanol

Substância	VLE (mg/m ³)
H ₂ SO ₄	0,2
NaOH	1,0
Etanol	1900

6. Conclusões e Sugestões de trabalhos futuros

6.1. Conclusões

O objetivo deste projeto consistiu no dimensionamento de uma unidade industrial produtora de bioetanol a partir de borra de café. A escolha deste tipo de biomassa baseou-se nas suas características lenhocelulósicas que fazem desta uma matéria-prima com um bom rendimento para a produção de bioetanol, e também na sua disponibilidade, podendo assim convertê-la num produto com valor.

Uma vez que este tipo de processo não é ainda utilizado em Portugal, foi necessária uma pesquisa exaustiva de forma a poder ser feita a escolha mais correta das operações unitárias que deveriam ser utilizadas. Apesar de no Brasil ser comum este tipo de processo industrial, existem algumas semelhanças em termos de operações unitárias, mas com uma grande diferença no produto final obtido, uma vez que se trata de etanol de primeira geração.

Durante todo este projeto, a maioria dos cálculos realizados foram feitos com base em aproximações ou então com base em trabalhos desenvolvidos anteriormente, que apesar de terem algumas semelhanças com este projeto, nem sempre se aproximaram deste, muitas vezes por diferenças nas matérias-primas utilizadas. Assim, pode concluir-se que alguns desses cálculos podem não se encontrar o mais próximo da realidade, sendo necessário desenvolver laboratorialmente o projeto a fim de confirmar os valores obtidos em todas as etapas, e também perceber se as condições iniciais escolhidas são as mais apropriadas para este processo.

Pode então concluir-se que este se trata de um projeto com um grande potencial de desenvolvimento em Portugal, no entanto, existiria sempre uma falha de incorporação no produto final – combustível para veículos – o que condicionará o desenvolvimento desta tecnologia. Contudo, é importante realçar que a produção e uso do bioetanol traria um aumento na atividade económica criando postos de emprego e sobretudo trata-se de uma solução no que diz respeito à independência do país do petróleo importado.

6.2. Sugestões de trabalhos futuros

Como já referido anteriormente, uma das limitações deste trabalho prendeu-se com o facto de serem necessárias diversas aproximações de maneira a ser possível a realização dos cálculos para o dimensionamento destes equipamentos. Assim, uma das sugestões para trabalhos futuros será a realização de trabalhos laboratoriais para ser possível determinar

quais as condições ótimas para a produção de bioetanol, sem que seja necessário recorrer ao uso excessivo de reagentes e também tentar diminuir os tempos de reação, por exemplo, na hidrólise enzimática e no pré-tratamento químico.

Uma outra sugestão poderá ser a realização deste projeto à escala piloto, para que seja possível a perceção deste trabalho a um nível mais real. No entanto, uma simulação em Aspen Plus poderá também ser uma excelente hipótese uma vez que daria indicações se os cálculos e aproximações efetuados neste projeto se aproximam ou não da realidade.

Por fim, e de forma a determinar a viabilidade económica deste projeto, uma análise económica seria também a opção mais acertada.

Bibliografia

- Aditiya, H. B. et al. (2016) 'Second generation bioethanol production: A critical review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 66, pp. 631–653.
- AICC (2018) - Associação Industrial e Comercial do Café. Disponível em <http://www.aicc.pt>, acedido em 10 de março de 2018.
- Azhar, S. et al. (2017) 'Yeasts in sustainable bioethanol production: A review', *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10, pp. 52–61.
- Bachiller (2018) Disponível em <http://www.directindustry.com/pt/prod/bachiller-barcelona/product-67620-1555697.html>, acedido a 28 de setembro de 2018.
- Balat, M. and Balat, H. (2009) 'Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel', *Applied Energy*, 86, pp. 2273–2282.
- Barker, G. C. (2017) 'Biofuels', *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, 3, pp. 153–158.
- Brito, A. M. (2006) O oxigénio no mundo vivo: dos melhoramentos extraordinários aos efeitos deletérios. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho. Portugal
- BTL - Indústrias Metalúrgicas (2018) Disponível em <http://www.btl.pt>, acedido a 27 de setembro de 2018.
- Burton, R. et al. (2010) 'Evaluation of two-step reaction and enzyme catalysis approaches for biodiesel production from spent coffee grounds', *International Journal of Green Energy*, 7(5), pp. 530–536.
- Cafés Delta (2018) Disponível em <http://www.deltacafes.pt/pt/o-cafe/da-planta-a-chavena/torra>, acedido a 28 de fevereiro de 2018.
- Carvalho, M. (2011) Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço da cana-de-açúcar. Universidade Federal de São Carlos. Brasil.
- Cheng, J. J. and Keshwani D. R. (2008) 'Switchgrass for bioethanol and other value-added applications', *Bioresource Technology* 2, 100, pp. 1515–1523.
- Dermirbas, A. (2011) 'Competitive liquid biofuels from biomass', *Applied Energy*, 88, pp. 17–28.
- Diniz, D. (2008) Produção de álcool etílico utilizando como matérias primas resíduos florestais e agrícolas. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Portugal.
- Espírito Santo, D. (2010) Controlo e análise do processo de produção de aguardante de medronho da Serra do Caldeirão. Dissertação de Mestrado. Universidade do Algarve. Portugal
- Ferreira, A. (2011) Influência da borra de café no crescimento e nas propriedades químicas e biológicas da planta de alface (*Lactuca sativa* L.). Dissertação de Mestrado. Instituto Politécnico de Bragança. Portugal.
- Gaurav, N. et al. (2017) 'Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(January), pp. 205–214.
- Gomes, D. (2016) Estudo do Pré-Tratamento Ácido e Hidrólise Enzimática da Borra de Café Visando a Produção de Bioetanol. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Portugal.

- GTM - Grupo Tecnológico Mediterráneo (2018) Disponível em <http://www.gtmediterraneo.com/productos/depuracion-de-aguas-residuales/sistemas-de-decatacion/decantador-estatico>, acessado a 27 de setembro de 2018.
- Gupta, A. and Verma, J. P. (2015) 'Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 41, pp. 550–567.
- Hamelinck, C., et al. (2005) 'Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term', *Biomass and Bioenergy*, 28, pp. 384–410.
- Hendriks, A. and Zeeman, G. (2007) 'Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass', *Bioresource Technology*, 100, pp. 10–18.
- International Coffee Organization (2018) Disponível em http://www.ico.org/pt/field_processing_p.asp, acessado a 28 de setembro de 2018.
- Intrino (2018) Disponível em <http://intrino.pt>, acessado a 1 de outubro de 2018.
- JEMP - Materiais e Equipamentos (2018) Disponível em <http://www.jemp.com.br/produto/reator-a-i-cap-12-000-lts>, acessado a 2 de outubro de 2018.
- Karmee, S. K. (2017) 'A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites', *Waste Management*. Elsevier Ltd.
- Keshwani, D. R. and Cheng, J. J. (2009) 'Switchgrass for bioethanol and other value-added applications: A review', *Bioresource Technology*, 100(4), pp. 1515–1523. d
- Kubicek, C. (2013) 'Fungi and lignocellulosic biomass' Wiley-Blackwell, 125pp.
- Kumar, S. et al. (2009) 'Recent advances in production of bioethanol from lignocellulosic biomass: A review', *Chem. Eng. Technol.*, 32, pp. 517–526.
- Malta, H. L. (2006) Estudo dos parâmetros cinéticos de propagação de fermento de padeiro (*Saccharomyces cerevisiae*) para a produção de cachaça de alambique. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Farmácia da UFMG. Brasil.
- McMillan, J. D. (1994) 'Pretreatment of Lignocellulosic Biomass', in *American Chemical Society Symposium. Washington*, pp. 292–324.
- Murthy, P. and Naidle, M. (2012) 'Sustainable management of coffee industry by products and value addition - A review', *Resources, Conservation and Recycling*, 66, pp. 45–48.
- Mussatto, S. et al. (2011) 'A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds', *Carbohydrate Polymers*, 83, pp. 368–374.
- Naiki, S. et al. (2010) 'Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, pp. 578–597.
- Campo&Negócios (2018) "O magnésio e as altas propriedades do cafeeiro" Disponível em <http://www.revistacampoenegocios.com.br/o-magnesio-e-as-altas-produtividades-do-cafeeiro>, acessado a 7 de março de 2018.
- Oliveira, M. (2012) "Entre açúcares e genes." Disponível em <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/10/11/entre-acucares-e-genes>, acessado a 14 de março de 2018.
- Pensri, B. et al. (2016) 'Potential of Fermentable Sugar Production from Napier cv. Pakchong 1 Grass Residue as a Substrate to Produce Bioethanol', *Energy Procedia*, 89, pp. 428–436.
- Peshev, D. et al. (2018) 'Valorization of spent coffee grounds – A new approach', *Separation and Purification Technology*, 192(August 2017), pp. 271–277.

- Peters, M., Timmerhaus, K. (1991) *Plant Design and Economics for Chemical*. 4th ed.
- Pitarelo, A. P. (2007) Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Brasil.
- Rastogi, M. and Shrivastava, S. (2017) 'Recent advances in second generation bioethanol production: An insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 80(May), pp. 330–340.
- Ribeiro, M. and Silva, P. (2012) Caderno para acompanhamento da disciplina de Processos de Separação da Licenciatura em Engenharia Química – DEQ – ISEP. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Portugal
- Rodrigues, R. (2016) Dimensionamento de Colunas. Universidade Federal do Pampa. Brasil (versão PDF desacetada em 20 de agosto de 2018).
- Rossi, E. De et al. (2014) 'Pré-Tratamentos Na Produção De Etanol De Segunda Geração', *Revista Monografias Ambientais*, 13(4), pp. 3516–3522.
- Saladini, F. et al. (2016) 'Guidelines for emergy evaluation of first, second and third generation biofuels', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 66(September 2015), pp. 221–227.
- Sarkar, N. et al. (2012) 'Bioethanol production from agricultural wastes: An overview', *Renewable Energy*, 37, pp. 19–27.
- Separation Processes (2018) Disponível em <http://separationprocesses.com>, acessado a 31 de março de 2018.
- Sinnott, R. K. (2005) *Coulson & Richardson's - Chemical Engineering Design*. 4th ed.
- Soares, P. and Rossell (2007) 'Conversão da celulose pela tecnologia Organosolv', Universidade de São Paulo. Brasil. pp. 5–29.
- Sun, Y. and Cheng, J. J. (2002) 'Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review', *Bioresource Technology*, 83, pp. 1–11.
- Taherzadeh, M. and Karimi, K. (2008) 'Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review', *International Journal of Molecular Sciences*, 9, pp. 1621–1651.
- Tavares, T. (2014) Valorização da drêche cervejeira: Fermentação das pentoses. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto.
- UFBA - Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Mecânica (2017). Transporte de Granéis. (versão PDF do documento descarregada em 28 de agosto de 2018)
- Vásquez, M. P. (2007) Desenvolvimento de processo de hidrólise enzimática e fermentação simultâneas para a produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Rio de Janeiro. Brasil.
- Vidal, P. F. and Molinier, J. (1988) 'Ozonolysis of lignin: improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust', *Biomass* 1, 16, pp. 1–17.
- Vieira, S. (2009) Produção de bioetanol a partir de um resíduo orgânico proveniente da central de compostagem da LIPOR. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto.
- Vlasenko, E. Y. et al. (1997) 'Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw', *Bioresource Technology*, 59, pp. 109–119.

Zabed, H. et al. (2016) 'Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 66, pp. 751–774..

Zabed, H. et al. (2017) 'Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 71(October 2015), pp. 475–501.

Zantia (2018) Disponível e <https://www.zantia.com>, acedido a 27 de setembro de 2018.

Zhao, X. et al. (2009) 'Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis', *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(5), pp. 815–827.

Legislação

Decreto-Lei nº 139/2002 de 17 de maio. *Diário da República nº114/2002 – I Série A*. Ministério da Administração Interna. Lisboa.

Portaria nº 53/71 de 3 de fevereiro. *Diário da República nº28 – I Série*. Ministério da Economia, das Corporações e Previdência Social e da Saúde e Assistência. Lisboa.

Anexo A. Exemplos de cálculo para o dimensionamento dos equipamentos

A1. Parafuso sem-fim

Determinação do diâmetro da hélice

$$Q_P = 3600 \times \lambda_P \times \gamma \times K_P \times \left(\frac{\pi \times D_P^2}{4} \right) \times \left(\frac{t \times n_P}{60} \right) = 47 \times \lambda_P \times \gamma \times K_P \times D_P^2 \times t \times n_P$$

$$D_P^3 = \frac{Q_P}{47 \times \lambda_P \times \gamma \times K_P \times n_P}$$

γ pode variar dependendo do material da hélice:

0,125 - pesados e abrasivos

0,250 - pesados e pouco abrasivos

0,350 - leves e pouco abrasivos

0,40 - leves e não abrasivos

β	0°	5°	10°	15°	20°
K_P	1	0,9	0,8	0,7	0,6

Considerando 8 ton/dia (por batch):

$$Q_P = \frac{8,0}{24} = 0,333 \text{ ton/h}$$

$$\lambda_P = 1,085 \text{ ton/m}^3$$

$$\gamma = 0,35$$

$$K_P = 0,6$$

$$n_P = 40 \text{ rpm (valor arbitrado)}$$

$$D_P = 0,0919 \text{ m}$$

- *Determinação da potência requerida pelo parafuso*

$$P_P(\text{KW}) = \frac{Q_P \times H_P}{367} + C_0 \times \frac{Q_P \times l_P}{367}$$

C_0 - coeficiente de resistência de acordo com o material

1,2 - pó granuloso

4,0 – pedaços

$$Q_P = 0,333 \text{ ton/h}$$

$$l_P = 3 \text{ m (valor arbitrado)}$$

$$H_P = l_P \times \sin\left(\frac{\beta \times \pi}{180}\right) \Leftrightarrow H_P = 2 \times \sin\left(\frac{20 \times \pi}{180}\right) \Leftrightarrow H_P = 1,026 \text{ m}$$

$$P_P = 0,00420 \text{ kW} = 4,20 \text{ W}$$

A2. Reator 1

Correntes de entrada: borra de café e ácido sulfúrico 5% (v/v)

$t_r = 1$ hora

Caracterização da borra:

% humidade = 49%

Massa volúmica = 1085 kg/m^3

Para 4000 kg de borra de café é necessário adicionar 80 m^3 de H_2SO_4 5% (v/v), de acordo com (Gomes, 2016).

- *Determinação do volume e da altura do reator*

$$Q_{\text{borra de café}} = 0,154 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5\%}} = 3,33 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{total}} = 3,49 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{reator}} = t_r \times Q_{\text{total}} \Leftrightarrow V_{\text{reator}} = 1 \times 3,49 \Leftrightarrow V_{\text{reator}} = 3,49 \text{ m}^3$$

$$H_{\text{reator}} = \frac{V_{\text{reator}}}{\pi \frac{D_{\text{reator}}^2}{4}}$$

Assumiu-se que a altura será 1,5 vezes superior ao diâmetro, logo:

$$1,5D_{\text{reator}} = \frac{V_{\text{reator}}}{\pi \frac{D_{\text{reator}}^2}{4}} \Leftrightarrow D_{\text{reator}} = 2,78 \text{ m e } H_{\text{reator}} = 3,42 \text{ m}$$

A3. Reator 2

Correntes de entrada: borra de café e ácido sulfúrico 5% (v/v)

$t_r = 1$ hora

Caracterização da borra:

% humidade = 49%

Massa volúmica = 1085 kg/m^3

Para 4000 kg de borra de café é necessário adicionar 80 m^3 de H_2SO_4 5% (v/v), de acordo com (Gomes, 2016).

- *Determinação do volume e da altura do reator*

$$Q_{\text{borra de café}} = 0,154 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 5\%}} = 3,33 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_{\text{total}} = 3,49 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$V_{\text{reator}} = t_r \times Q_{\text{total}} \Leftrightarrow V_{\text{reator}} = 1 \times 3,49 \Leftrightarrow V_{\text{reator}} = 3,49 \text{ m}^3$$

$$H_{\text{reator}} = \frac{V_{\text{reator}}}{\pi \frac{D_{\text{reator}}^2}{4}}$$

Assumiu-se que a altura será 1,5 vezes superior ao diâmetro, logo:

$$1,5D_{\text{reator}} = \frac{V_{\text{reator}}}{\pi \frac{D_{\text{reator}}^2}{4}} \Leftrightarrow D_{\text{reator}} = 2,78 \text{ m e } H_{\text{reator}} = 3,42 \text{ m}$$

A4. Camisas de Aquecimento

- *Dimensionamento das camisas de aquecimento*

Para este exemplo de cálculo tomou-se como exemplo o Reator 1.

Altura da camisa = 3,0 m

Passo entre as espirais = 0,2 m

Espaçamento entre o revestimento e as paredes do reator = 0,1 m

Área da secção reta = Passo entre as espirais x Espaçamento entre o revestimento e as paredes do reator = 0,2 x 0,1 = 0,02 m²

- *Determinação do caudal de vapor das camisas de aquecimento*

A determinação do caudal de vapor utilizado na camisa de aquecimento dos Reatores 1 e 2 foi realizada através da seguinte equação:

$$Q = \dot{m}_q \cdot c_{p_f} (T_{q_e} - T_{q_s})$$

No caso dos Reatores 1 e 2, pretende-se que a corrente de vapor esteja a 85°C. Para isso, é utilizado o Permutador 3 como meio de arrefecimento da corrente de vapor desde os 125 até aos 85°C. O calor trocado neste permutador é de 47789 J/s (ver Anexo B). A determinação do cp da corrente foi realizada através das tabelas das propriedades termodinâmicas da água.

$$47789 = \dot{m}_q \cdot 540000 (125 - 85) \Leftrightarrow$$

$$\dot{m}_q = 0,00222 \text{ kg/s} = 8,01 \text{ kg/h}$$

No caso dos Reatores 3, 4 e 5, o fluido que passa através da camisa de aquecimento é ácido sulfúrico. O caudal utilizado, por uma questão de simplificação de cálculos, assumiu-se ser o mesmo que alimenta os Reatores 1 e 2 (3,26 kg/s).

A5. Decantador 1

$$t_r = \frac{V_{dec}}{2Q_{total}}$$

Admitiu-se que o tempo de residência seria de 1,5 horas.

$$1,5 = \frac{V_{dec}}{6,97} \Leftrightarrow V_{dec} = 10,5 \text{ m}^3$$

A6. Permutador 1

O dimensionamento do Permutador 1 baseou-se num conjunto de hipóteses em que os parâmetros alterados foram: a altura, largura e espessura da placa; o espaçamento entre placas; o número de passagens e um valor inicial arbitrado para o coeficiente global de transferência de calor. A escolha da melhor hipótese foi realizada com base no conjunto de características que se traduzem na menor perda de carga, mas também num número de placas aceitável e com dimensões aceitáveis. No Anexo B encontram-se as iterações realizadas.

- *Propriedades físicas da mistura*

Apesar desta corrente se tratar de uma mistura de ácido sulfúrico e borra de café, por uma questão de simplificação de cálculo, admitiu-se que o c_p da mistura é o mesmo que o c_p do ácido sulfúrico.

A determinação do c_{p_m} foi feita através da seguinte equação:

$$c_{p_m} = A + Bt + Ct^2 \text{ (J/mol } ^\circ\text{C)}$$

	A	B	C
Ácido Sulfúrico	139,1	0,15590	0

Admitiu-se que t é uma média entre a temperatura de entrada e saída do permutador.

$$t = \frac{85 + 95}{2} \Leftrightarrow t = 90 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$c_{p_m} = 139,1 + (0,15590 \times 90) \Leftrightarrow c_{p_m} = 153,13 \text{ J/mol } ^\circ\text{C}$$

MM (H_2SO_4) = 98,08 g/mol

$$c_{p_m} = \frac{153,13}{98,08} = 1,56 \text{ J/g } ^\circ\text{C} = 1560 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$$

$$q_f = \dot{m}_f \cdot c_{p_f} (T_{f_s} - T_{f_e})$$

$$q_f = 3,49 \times 1560 \times (95-85) \Leftrightarrow q_f = 54489 \text{ J/s}$$

Se admitirmos que as perdas de calor são desprezáveis, $q_f = q_q$

- *Propriedades físicas da corrente de vapor*

A determinação do c_{p_m} foi feita através da seguinte equação:

$$c_{p_m} = A + Bt + Ct^2 \text{ (J/mol } ^\circ\text{C)}$$

	A	B	C
Vapor de Água	8,22	1,50E-04	1,34E-06

Admitiu-se que t é uma temperatura média entre a temperatura de entrada e de saída do ermutador.

$$t = \frac{125 + 100}{2} = 112,5 \text{ } ^\circ\text{C} = 385,65 \text{ K}$$

$$c_p = 8,22 + (1,50 \times 10^{-4} \times 385,65) + (1,34 \times 10^{-6} \times 385,65^2) = 8,477 \text{ cal/mol.K}$$

$$8,477 \times 4,18 \times \frac{1}{18} \times 1000 \times 273,15 = 5,4 \times 10^5 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$$

$$q_f = q_q = 54489 \text{ J/s}$$

$$54400 = \dot{m}_q \times 5,4 \times 10^5 \times (125 - 100) \Leftrightarrow \dot{m}_q = 0,00406 \text{ kg/s}$$

- *Dimensionamento do Permutador 1*

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{qe} - T_{fs}) - (T_{qs} - T_{fe})}{\ln \frac{(T_{qe} - T_{fs})}{(T_{qs} - T_{fe})}}$$

Exemplo de cálculo para:

$$L_{PLACA} = 0,5 \text{ m}$$

$$w = 0,1 \text{ m}$$

$$b = 1,5 \text{ mm}$$

$$\varepsilon = 0,0005 \text{ m}$$

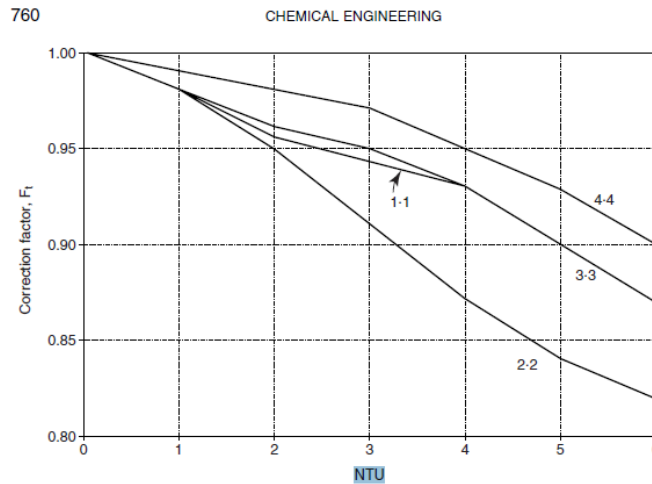
$$N^\circ \text{ de pass} = 1$$

$$U = 900 \text{ W/m}^2$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(125 - 95) - (100 - 85)}{\ln \frac{(125 - 95)}{(100 - 85)}} \Leftrightarrow \Delta T_{lm} = 21,64^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Área da placa} = L_{\text{PLACA}} \times w = 0,5 \times 0,1 = 0,05 \text{ m}^2$$

Para determinação do fator de correção, F_1 , da temperatura, recorreu-se ao gráfico da figura seguinte.



Fonte: (Sinnott, 2005)

$$NTU = \frac{(t_o - t_i)}{\Delta T_{lm}} \Leftrightarrow NTU = \frac{95 - 85}{21,64} \Leftrightarrow NTU = 0,46$$

Para um valor de $NTU = 0,46$ e para $N^{\circ} \text{ pass} = 1$, determina-se que $F_1 = 0,98$.

O valor de ΔT_{med} é dado por:

$$\Delta T_{med} = F \times \Delta T_{lm} \Leftrightarrow \Delta T_{med} = 0,98 \times 21,64 = 21,21^{\circ}\text{C}$$

$$Q = UA \Delta T_{lm} \Leftrightarrow 54489 = 900 \times A \times 21,21 \Leftrightarrow A = 2,85 \text{ m}^2$$

$$N^{\circ} \text{ de placas} = \frac{A}{A_{\text{placa}}} = \frac{2,85}{0,05} = 57,1 \text{ placas}$$

Área da secção reta = $b \times w$

$$A_c = (1,5 \times 10^{-3}) \times 0,1 = 0,00015 \text{ m}^2$$

$$d_h = 4 \times \frac{b \times w}{2(b + \phi w)} \quad , \text{ para } b \ll w, d_h \cong 2 \times \frac{b}{\phi}$$

$$d_h = 2 \times \frac{(1,5 \times 10^{-3})}{1,17} \Leftrightarrow d_h = 0,003 \text{ m}$$

$$N_c = \frac{n^\circ \text{ de placas}}{2 \times N_{\text{pass}}} \Leftrightarrow N_c = \frac{57,1 - 1}{2 \times 1} \Leftrightarrow N_c = 28$$

- Para a mistura

$$u = \frac{F}{\rho \times A_c \times N_c} \times N_{\text{pass}} \Leftrightarrow u = \frac{3,49}{1,8356 \times 10^3 \times 0,00015 \times 28} \times 1 \Leftrightarrow u = 0,452 \text{ m/s}$$

$$Re = \frac{\rho u d_h}{\mu} \Leftrightarrow Re = \frac{1835,60 \times 0,452 \times 0,003}{0,86} \Leftrightarrow Re = 2,89$$

$$Nu = C_1 \times Re^n \times Pr^{1/3} \times \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,17}$$

β	Re	C_1	n
$\geq 30^\circ$	≤ 10	0,718	0,349
$\leq 30^\circ$	> 10	0,348	0,663

$$Nu = 0,718 \times 2,47^{0,349} \times 13,1^{1/3} \Leftrightarrow Nu = 2,46$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{K} \Leftrightarrow Pr = \frac{0,86 \times 5,719}{0,374} \Leftrightarrow Pr = 13,1$$

$$Nu = \frac{h_0 \times d_h}{K} \Leftrightarrow 2,46 = \frac{h_0 \times 0,003}{0,374} \Leftrightarrow h_0 = 306,3 \text{ w/m}^2\text{K}$$

Para o vapor, os exemplos de cálculo são os mesmos, alterando-se apenas as características físicas da corrente. Na Figura seguinte encontram-se todos os dados relativos às propriedades físicas das correntes.

Propriedades físicas das correntes					
MISTURA			VAPOR		
Caudal	6,97	m ³ /h	Caudal	0,004053	kg/s
	3,49	kg/s		8,477	cal/mol.K
cp médio	153,131	J/mol.°C	cp médio	5,4E+05	J/kg.°C
	1561,29	J/kg.°C	cp médio	2,0E+03	J/kg.K
ρ	1835,60	kg/m ³	ρ	0,8901549	kg/m ³
cp médio	5,719	J/kg.K	MM(H ₂ O)	18	g/mol
MM(H ₂ SO ₄)	98,08	g/mol	ρ	1	g/cm ³
ρ	1,8356	g/cm ³ a 25°C	μ	0,0002488	Ns/m ²
μ	0,86	Ns/m ²	k	0,0267	W/mK
k	0,374	W/mK	Pr	18,35	
Pr	13,1		h _{od}	30000	W/m ² .°C
h _{od}	10000	W/m ² .°C	h _{id}	109,83	W/m ² .°K
	36,610	W/m ² .°K			
Admitindo perdas de calor desprezáveis, Q _q = Q _f .					
Determinação do cp méd			Determinação do cp méd		
cp méd = A + Bt + Ct ²			cp méd = A + BT + CT ²		
A	139,1		A	8,22	
B	0,1559		B	1,50E-04	
C	0		C	1,34E-06	
t	90	°C	T	385,65	K

Figura A.1 Resumo das propriedades físicas das correntes do Permutador 1

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{\varepsilon}{k_w} + \frac{1}{h_{id}} + \frac{1}{h_i} \Leftrightarrow \frac{1}{U} = \frac{1}{306,3} + \frac{1}{36,610} + \frac{0,0005}{0,25} + \frac{1}{109,83} + \frac{1}{43,94} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U = 14,95 \text{ W/m}^2\text{K} = 4083 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

- *Determinação das perdas de carga na mistura*

$$J_f = 0,6\text{Re}^{-0,3} \Leftrightarrow J_f = 0,6 \times 2,89^{-0,3} \Leftrightarrow J_f = 0,0436$$

$$L_p = L \times N_{\text{pass}} \Leftrightarrow L_p = 0,5 \times 1 = 0,5$$

$$\Delta P = J_f \left(\frac{L_p}{d_h} \right) \frac{\rho u^2}{2} \Leftrightarrow \Delta P = 0,0436 \left(\frac{0,5}{0,003} \right) \cdot \frac{1835,60 \times 0,452^2}{2} \Leftrightarrow \Delta P = 109022 \text{ N/m}^2$$

A determinação das perdas de carga na corrente de vapor é igual à corrente de mistura, com alteração das propriedades da corrente.

A6. Permutador 2

O dimensionamento do Permutador 2, à semelhança do Permutador 1, baseou-se num conjunto de hipóteses em que os parâmetros alterados foram: a altura, largura e espessura da placa; o espaçamento entre placas; o número de passagens e um valor inicial arbitrado para o coeficiente global de transferência de calor. A escolha da melhor hipótese foi realizada com base no conjunto de características que se traduzem na menor perda de carga, mas também num número de placas aceitável e com dimensões aceitáveis. No Anexo B encontram-se as iterações realizadas.

- *Propriedades físicas da mistura*

Tal como no Permutador 1, apesar desta corrente se tratar de uma mistura de ácido sulfúrico e borra de café, por uma questão de simplificação de cálculo, admitiu-se que o c_p da mistura é o mesmo que o c_p do ácido sulfúrico.

A determinação do c_{p_m} foi feita através da seguinte equação:

$$c_{p_m} = A + Bt + Ct^2 \text{ (J/mol } ^\circ\text{C)}$$

	A	B	C
Ácido Sulfúrico	139,1	0,15590	0

Admitiu-se que t é uma média entre a temperatura de entrada e saída do permutador.

$$t = \frac{95 + 35}{2} \Leftrightarrow t = 65 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$c_{p_m} = 139,1 + (0,15590 \times 65) \Leftrightarrow c_{p_m} = 149,2 \text{ J/mol } ^\circ\text{C}$$

MM (H_2SO_4) = 98,08 g/mol

$$c_{p_m} = \frac{149,2}{98,08} = 1,52 \text{ J/g } ^\circ\text{C} = 1520 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$$

$$q_q = \dot{m}_q \cdot c_{p_q} (T_{q_e} - T_{q_s})$$

$$q_q = 3,49 \times 1520 \times (95-35) \Leftrightarrow q_q = 318612 \text{ J/s}$$

Se admitirmos que as perdas de calor são desprezáveis, $q_q = q_f$

- *Propriedades físicas da corrente de ácido sulfúrico*

A determinação do c_{p_m} foi feita através da seguinte equação:

$$c_{p_m} = A + Bt + Ct^2 \text{ (J/mol } ^\circ\text{C)}$$

	A	B	C
Ácido Sulfúrico	139,1	0,15590	0

Admitiu-se que t é uma temperatura média entre a temperatura de entrada e de saída do permutador.

$$t = \frac{20 + 85}{2} = 52,5 \text{ °C}$$

$$cp_m = 139,1 + (0,15590 \times 52,5) \Leftrightarrow cp_m = 147,3 \text{ J/mol °C}$$

$$cp_m = \frac{147,3}{98,08} = 1,501 \text{ J/g °C} = 1501 \text{ J/kg °C}$$

$$q_f = q_q = 318612 \text{ J/s}$$

$$318612 = \dot{m}_q \times 1501 \times (85 - 20) \Leftrightarrow \dot{m}_q = 3,26 \text{ kg/s}$$

- *Dimensionamento do Permutador 2*

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{qe} - T_{fs}) - (T_{qs} - T_{fe})}{\ln \frac{(T_{qe} - T_{fs})}{(T_{qs} - T_{fe})}}$$

Exemplo de cálculo para:

$$L_{PLACA} = 0,5 \text{ m}$$

$$w = 0,1 \text{ m}$$

$$b = 1,5 \text{ mm}$$

$$\varepsilon = 0,0005 \text{ m}$$

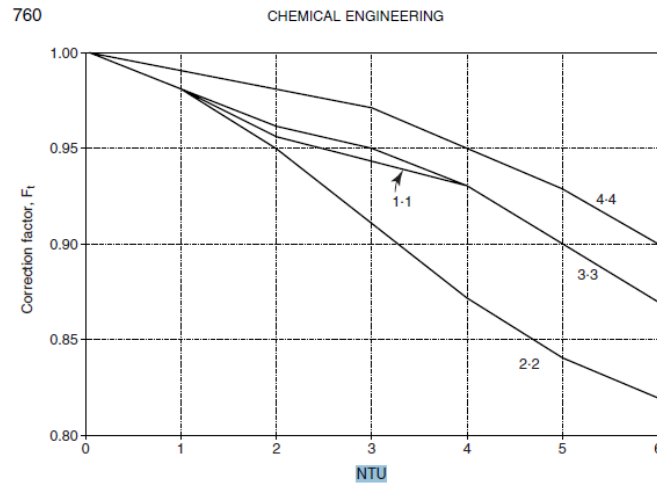
$$N^{\circ} \text{ de pass} = 1$$

$$U = 900 \text{ W/m}^2$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(95 - 85) - (35 - 20)}{\ln \frac{(95 - 85)}{(35 - 20)}} \Leftrightarrow \Delta T_{lm} = 12,33 \text{ °C}$$

$$\text{Área da placa} = L_{PLACA} \times w = 0,5 \times 0,1 = 0,05 \text{ m}^2$$

Para determinação do fator de correção, F_1 , da temperatura, recorreu-se ao gráfico da figura seguinte.



Fonte: (Sinnott, 2005)

$$NTU = \frac{(t_0 - t_i)}{\Delta T_{lm}} \Leftrightarrow NTU = \frac{85 - 20}{12,33} \Leftrightarrow NTU = 5,27$$

Para um valor de $NTU = 5,27$ e para $N^o \text{ pass} = 1$, determina-se que $F_1 = 0,905$.

O valor de ΔT_{med} é dado por:

$$\Delta T_{med} = F \times \Delta T_{lm} \Leftrightarrow \Delta T_{med} = 0,905 \times 12,33 = 11,16^\circ\text{C}$$

$$Q = UA \Delta T_{lm} \Leftrightarrow 318612 = 900 \times A \times 11,16 \Leftrightarrow A = 31,72 \text{ m}^2$$

$$N^o \text{ de placas} = \frac{A}{A_{placa}} = \frac{31,72}{0,05} = 634,4 \text{ placas}$$

Área da secção reta = $b \times w$

$$A_c = (1,5 \times 10^{-3}) \times 0,1 = 0,00015 \text{ m}^2$$

$$d_h = 4 \times \frac{b \times w}{2(b + \phi w)} \quad , \text{ para } b \ll w, d_h \cong 2 \times \frac{b}{\phi}$$

$$d_h = 2 \times \frac{(1,5 \times 10^{-3})}{1,17} \Leftrightarrow d_h = 0,003 \text{ m}$$

$$N_c = \frac{n^o \text{ de placas}}{2 \times N_{pass}} \Leftrightarrow N_c = \frac{634,4 - 1}{2 \times 1} \Leftrightarrow N_c = 316,7$$

- Para a mistura

$$u = \frac{F}{\rho \times A_c \times N_c} \times N_{\text{pass}} \Leftrightarrow u = \frac{3,49}{1,8356 \times 10^3 \times 0,00015 \times 316,7} \times 1$$

$$\Leftrightarrow u = 0,040 \text{ m/s}$$

$$Re = \frac{\rho u d_h}{\mu} \Leftrightarrow Re = \frac{1835,60 \times 0,040 \times 0,003}{0,86} \Leftrightarrow Re = 0,256$$

$$Nu = C_1 \times Re^n \times Pr^{1/3} \times \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,17}$$

β	Re	C_1	n
$\geq 30^\circ$	≤ 10	0,718	0,349
$\leq 30^\circ$	> 10	0,348	0,663

$$Nu = 0,718 \times 0,256^{0,349} \times 12,8^{1/3} \Leftrightarrow Nu = 1,045$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{K} \Leftrightarrow Pr = \frac{0,86 \times 5,573}{0,374} \Leftrightarrow Pr = 12,8$$

$$Nu = \frac{h_0 \times d_h}{K} \Leftrightarrow 1,045 = \frac{h_0 \times 0,003}{0,374} \Leftrightarrow h_0 = 130,3 \text{ w/m}^2\text{K}$$

Para o vapor, os exemplos de cálculo são os mesmos, alterando-se apenas as características físicas da corrente. Na Figura seguinte encontram-se todos os dados relativos às propriedades físicas das correntes.

Propriedades físicas das correntes					
MISTURA			H ₂ SO ₄ 5%		
Caudal	6,97	m ³ /h	Caudal	3,26	m ³ /h
	3,49	kg/s		3,26	kg/s
cp médio	149,2335	J/mol.°C	cp médio	147,28475	J/mol.°C
	1521,5	J/kg.°C		1501,7	J/kg.°C
ρ	1835,60	kg/m ³	ρ	1835,60	kg/m ³
cp médio	5,573	J/kg.K	cp médio	5,501	J/kg.K
MM(H ₂ SO ₄)	98,08	g/mol	MM(H ₂ SO ₄)	98,08	g/mol
ρ	1,8356	g/cm ³	ρ	1,8356	g/cm ³
μ	0,86	Ns/m ²	μ	0,86	Ns/m ²
k	0,374	W/mK	k	0,374	W/mK
Pr	12,8		Pr	12,6	
h _{od}	10000	W/m ² .°C	h _{od}	10000	W/m ² .°C
	36,610	W/m ² .°K		36,610	W/m ² .°K
Admitindo perdas de calor desprezáveis, Q _q = Q _f .					
Determinação do cp méd			Determinação do cp méd		
cp méd = A + Bt + Ct ²			cp méd = A + BT + CT ²		
A	139,1	Fonte: Tabela de propiedad e	A	139,1	Fonte: Tabela de propiedad e
B	0,1559		B	0,1559	
C	0		C	0	
t	65	°C	t	52,5	°C

Figura A.2 Resumo das propriedades físicas das correntes do Permutador 2

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_0} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{\varepsilon}{k_w} + \frac{1}{h_{id}} + \frac{1}{h_i} \Leftrightarrow \frac{1}{U} = \frac{1}{130,3} + \frac{1}{36,610} + \frac{0,0005}{0,25} + \frac{1}{126,74} + \frac{1}{36,610} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U = 13,851 \text{ W/m}^2\text{K} = 3784 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

- *Determinação das perdas de carga na mistura*

$$J_f = 0,6\text{Re}^{-0,3} \Leftrightarrow J_f = 0,6 \times 0,256^{-0,3} \Leftrightarrow J_f = 35,65$$

$$L_p = L \times N_{\text{pass}} \Leftrightarrow L_p = 0,5 \times 1 = 0,5$$

$$\Delta P = J_f \left(\frac{L_p}{d_h} \right) \frac{\rho u^2}{2} \Leftrightarrow \Delta P = 35,65 \left(\frac{0,5}{0,003} \right) \cdot \frac{1835,60 \times 0,040^2}{2} \Leftrightarrow \Delta P = 69879 \text{ N/m}^2$$

A determinação das perdas de carga na corrente de vapor é igual à corrente de mistura, com alteração das propriedades da corrente.

A7. Permutador 3

O dimensionamento do Permutador 3, à semelhança do Permutador 1 e 2, baseou-se num conjunto de hipóteses em que os parâmetros alterados foram: a altura, largura e espessura da placa; o espaçamento entre placas; o número de passagens e um valor inicial arbitrado para o coeficiente global de transferência de calor. A escolha da melhor hipótese foi realizada com base no conjunto de características que se traduzem na menor perda de carga, mas também num número de placas aceitável e com dimensões aceitáveis. No Anexo B encontram-se as iterações realizadas.

- *Propriedades físicas do ácido sulfúrico*

A determinação do cp_m foi feita através da seguinte equação:

$$cp_m = A + Bt + Ct^2 \text{ (J/mol } ^\circ\text{C)}$$

	A	B	C
Ácido Sulfúrico	139,1	0,15590	0

Admitiu-se que t é uma temperatura média entre a temperatura de entrada e de saída do permutador.

$$t = \frac{25 + 35}{2} = 27,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$cp_m = 139,1 + (0,15590 \times 27,5) \Leftrightarrow cp_m = 143,4 \text{ J/mol } ^\circ\text{C}$$

$$cp_m = \frac{143,4}{98,08} = 1,462 \text{ J/g } ^\circ\text{C} = 1462 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$$

$$q_f = \dot{m}_f \cdot cp_f (T_{fs} - T_{fe})$$

$$q_f = 3,26 \times 1462 \times (35-25) \Leftrightarrow q_f = 47659 \text{ J/s}$$

Se admitirmos que as perdas de calor são desprezáveis, $q_f = q_q$

- *Propriedades físicas da corrente de vapor*

A determinação do cp_m foi feita através da seguinte equação:

$$cp_m = A + Bt + Ct^2 \text{ (J/mol } ^\circ\text{C)}$$

	A	B	C
Vapor de Água	8,22	1,50E-04	1,34E-06

Admitiu-se que t é uma temperatura média entre a temperatura de entrada e de saída do permutador.

$$t = \frac{125 + 85}{2} = 105 \text{ °C} = 378,15 \text{ K}$$

$$c_p = 8,22 + (1,50 \times 10^{-4} \times 378,15) + (1,34 \times 10^{-6} \times 378,15^2) = 8,468 \text{ cal/mol.K}$$

$$8,468 \times 4,18 \times \frac{1}{18} \times 1000 \times 273,15 = 5,4 \times 10^5 \text{ J/kg°C}$$

$$q_f = q_q = 47659 \text{ J/s}$$

$$47659 = \dot{m}_q \times 5,4 \times 10^5 \times (125 - 85) \Leftrightarrow \dot{m}_q = 0,00221 \text{ kg/s}$$

- *Dimensionamento do Permutador 2*

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{qe} - T_{fs}) - (T_{qs} - T_{fe})}{\ln \frac{(T_{qe} - T_{fs})}{(T_{qs} - T_{fe})}}$$

Exemplo de cálculo para:

$$L_{PLACA} = 0,5 \text{ m}$$

$$w = 0,1 \text{ m}$$

$$b = 1,5 \text{ mm}$$

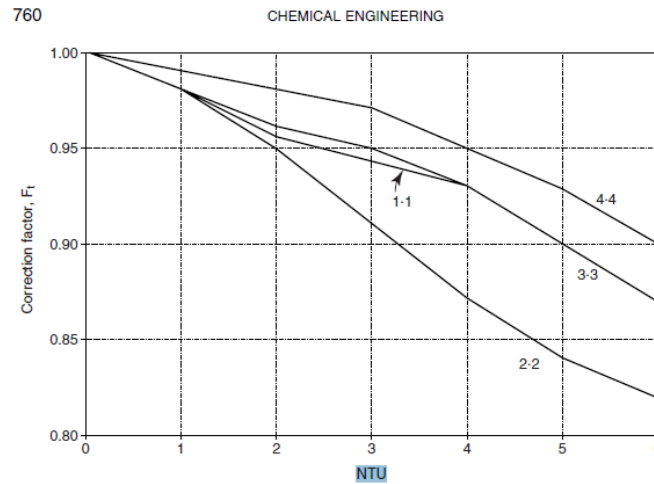
$$\varepsilon = 0,0005 \text{ m}$$

$$N^{\circ} \text{ de pass} = 1$$

$$U = 900 \text{ W/m}^2$$

$$\Delta T_{lm} = \frac{(125 - 35) - (85 - 25)}{\ln \frac{(125 - 35)}{(85 - 25)}} \Leftrightarrow \Delta T_{lm} = 73,99^{\circ}\text{C}$$

Para determinação do fator de correção, F_1 , da temperatura, recorreu-se ao gráfico da figura seguinte.



Fonte: (Sinnott, 2005)

$$NTU = \frac{(t_o - t_i)}{\Delta T_{lm}} \Leftrightarrow NTU = \frac{35 - 25}{73,99} \Leftrightarrow NTU = 0,135$$

Para um valor de $NTU = 0,135$ e para $N^o \text{ pass} = 1$, determina-se que $F_1 = 0,97$.

O valor de ΔT_{med} é dado por:

$$\Delta T_{med} = F \times \Delta T_{lm} \Leftrightarrow \Delta T_{med} = 0,97 \times 73,99 = 71,77^\circ\text{C}$$

$$\text{Área da placa} = L_{PLACA} \times w = 0,5 \times 0,1 = 0,05 \text{ m}^2$$

$$Q = UA \Delta T_{lm} \Leftrightarrow 47659 = 900 \times A \times 171,77 \Leftrightarrow A = 0,738 \text{ m}^2$$

$$N^o \text{ de placas} = \frac{A}{A_{placa}} = \frac{0,738}{0,05} = 14,8 \text{ placas}$$

Área da secção reta = $b \times w$

$$A_c = (1,5 \times 10^{-3}) \times 0,1 = 0,00015 \text{ m}^2$$

$$d_h = 4 \times \frac{b \times w}{2(b + \phi w)} \quad , \text{ para } b \ll w, d_h \cong 2 \times \frac{b}{\phi}$$

$$d_h = 2 \times \frac{(1,5 \times 10^{-3})}{1,17} \Leftrightarrow d_h = 0,003 \text{ m}$$

$$N_c = \frac{n^o \text{ de placas}}{2 \times N_{pass}} \Leftrightarrow N_c = \frac{14,8 - 1}{2 \times 1} \Leftrightarrow N_c = 6,88$$

- Para o ácido sulfúrico

$$u = \frac{F}{\rho \times A_c \times N_c} \times N_{pass} \Leftrightarrow u = \frac{3,26}{1,8356 \times 10^3 \times 0,00015 \times 6,88} \times 1$$

$$\Leftrightarrow u = 1,72 \text{ m/s}$$

$$Re = \frac{\rho u d_h}{\mu} \Leftrightarrow Re = \frac{1835,60 \times 1,72 \times 0,003}{0,86} \Leftrightarrow Re = 11,0$$

$$Nu = C_1 \times Re^n \times Pr^{1/3} \times \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,17}$$

β	Re	C_1	n
$\geq 30^\circ$	≤ 10	0,718	0,349
$\leq 30^\circ$	> 10	0,348	0,663

$$Nu = 0,718 \times 11,0^{0,349} \times 12,3^{1/3} \Leftrightarrow Nu = 3,83$$

$$Pr = \frac{\mu \cdot C_p}{K} \Leftrightarrow Pr = \frac{0,86 \times 5,355}{0,374} \Leftrightarrow Pr = 12,3$$

$$Nu = \frac{h_0 \times d_h}{K} \Leftrightarrow 3,83 = \frac{h_0 \times 0,003}{0,374} \Leftrightarrow h_0 = 477,8 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Para o vapor, os exemplos de cálculo são os mesmos, alterando-se apenas as características físicas da corrente. Na Figura seguinte encontram-se todos os dados relativos às propriedades físicas das correntes.

Propriedades físicas das correntes					
H2SO4 5%			VAPOR		
Caudal	m^3/h		Caudal	kg/h	
	3,26	kg/s		0,002218	kg/s
cp médio	143,38725	$\text{J}/\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}$	cp médio	8,468	$\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$
	1461,9	$\text{J}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$		5,4E+05	$\text{J}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$
ρ	1835,60	kg/m^3	cp médio	2,0E+03	$\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$
cp médio	5,355	$\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$	ρ	1000	kg/m^3
MM (H ₂ SO ₄)	98,08	g/mol	MM (H ₂ O)	18	g/mol
ρ	1,8356	g/cm^3	ρ	1	g/cm^3
μ	0,86	Ns/m^2	μ	0,0002488	Ns/m^2
k	0,374	W/mK	k	0,0267	W/mK
Pr	12,3		Pr	18,33	
h_{od}	10000	$\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$	h_{id}	30000	$\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$
	36,610	$\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$		109,83	$\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$
Admitindo perdas de calor desprezáveis, $Q_q = Q_f$.					
Determinação do cp méd			Determinação do cp méd		
$cp \text{ méd} = A + Bt + Ct^2$			$cp \text{ méd} = A + BT + CT^2$		
A	139,1	Fonte: Tabela de propriedade	A	8,22	Fonte: Tabela de propriedade
B	0,1559		B	1,50E-04	
C	0		C	1,34E-06	
t	27,5	$^\circ\text{C}$	T	378,15	K

Figura A.3 Resumo das propriedades físicas das correntes do Permutador 3

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_0} + \frac{1}{h_{0d}} + \frac{\varepsilon}{k_w} + \frac{1}{h_{id}} + \frac{1}{h_i} \Leftrightarrow \frac{1}{U} = \frac{1}{477,8} + \frac{1}{36,610} + \frac{0,0005}{0,25} + \frac{1}{109,8} + \frac{1}{70,69} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U = 18,29 \text{ W/m}^2\text{K} = 4997 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

- *Determinação das perdas de carga na corrente de ácido sulfúrico*

$$J_f = 0,6 \text{Re}^{-0,3} \Leftrightarrow J_f = 0,6 \times 11,0^{-0,3} \Leftrightarrow J_f = 0,000448$$

$$L_p = L \times N_{\text{pass}} \Leftrightarrow L_p = 0,5 \times 1 = 0,5$$

$$\Delta P = J_f \left(\frac{L_p}{d_h} \right) \frac{\rho u^2}{2} \Leftrightarrow \Delta P = 0,000448 \left(\frac{0,5}{0,003} \right) \cdot \frac{1835,60 \times 1,72^2}{2} \Leftrightarrow \Delta P = 1625 \text{ N/m}^2$$

A determinação das perdas de carga na corrente de vapor é igual à corrente de mistura, com alteração das propriedades da corrente.

A8. Reatores 3, 4 e 5

$$V_{\text{NaOH}} = 7416 \text{ L}$$

$$V_{\text{enzima}} = 2,67 \text{ L}$$

$$V_{\text{levedura}} = 11,4 \text{ L}$$

$$V_{\text{mosto}} = 6980 \text{ L} / 3 = 2327 \text{ L (esta divisão significa a divisão da corrente pelos três reatores)}$$

$$V_{\text{água adicionar com a levedura}} = 37,3 \text{ L}$$

○ **Enzima**

$$\begin{aligned} 1,0 \times 10^6 \text{ L} - 1 \text{ g de café} \\ x - 8,0 \times 10^6 \text{ g} \\ x = 8 \text{ L} \end{aligned}$$

Isto significa que para cada um dos reatores, o volume a adicionar de enzima é $8/3 = 2,67 \text{ L}$

○ **Levedura**

100 kg levedura – 1 ton de açúcares fermentáveis

$$X \quad - \quad 0,16 \text{ ton}$$

$$x = 0,016 \text{ ton}$$

$$\rho_{\text{levedura}} = 1,40 \text{ g/cm}^3$$

$$1,40 = \frac{16000}{V} \Leftrightarrow V = 11429 \text{ cm}^3 = 11,4 \text{ L}$$

Água que entra com a levedura (assume-se que a levedura entra com 70% de humidade):

$$16 \times 0,7 = 11,2 \text{ kg}$$

$$0,30 = \frac{11,2}{x} \Leftrightarrow x = 37,3 \text{ kg de água}$$

$$\rho_{\text{água}} = 100 \text{ kg/m}^3$$

$$1000 = \frac{37,3}{V} \Leftrightarrow V = 0,0373 \text{ m}^3 = 37,3 \text{ L}$$

$$V_{\text{TOTAL}} = 7416 + 2,67 + 11,4 + 2327 + 37,3 = 9794 \text{ L} = 9,79 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{cilindro}} = \pi \times \frac{D^2}{4} \times h$$

Considerando que $h = 1,5D$ então:

$$D_{\text{reator}} = 2,2\text{m e } h_{\text{reator}} = 3,3 \text{ m}$$

Os cálculos para o dimensionamento dos Reatores 4 e 5 são precisamente iguais ao do Reator 3.

A9. Coluna de Destilação 1

- Pressão de operação = 1 atm = 760 mmHg

Temperatura de saturação e pressão de saturação:

	A	B	C
Etanol	8,2133	1652,05	231,48
Água	7,9668	1668,21	228

$$T_s(^{\circ}\text{C}) = \frac{B}{(A - \log(P_s))} - C$$

$$T_s(\text{etanol}) = \frac{1652,05}{(8,2133 - \log(760))} - 231,48 = 78,3^{\circ}\text{C}$$

$$T_s(\text{água}) = \frac{1668,21}{(7,9668 - \log(760))} - 228 = 100^{\circ}\text{C}$$

- Pressão de saturação b (Ps)_b

$$(Ps)_b = 10^{A - \frac{B}{C + Ts}}$$

$$(Ps)_{b\text{etanol}} = 10^{8,2133 - \frac{1652,05}{231,48 + 100}} = 1696,05 \text{ mmHg}$$

$$(Ps)_{b\text{água}} = 10^{7,9668 - \frac{1668,21}{228 + 100}} = 760 \text{ mmHg}$$

- Pressão de saturação t (Ps)_t

$$(Ps)_{t\text{etanol}} = 10^{8,2133 - \frac{1652,05}{231,48 + 78,3}} = 759,14 \text{ mmHg}$$

$$(Ps)_{t\text{água}} = 10^{7,9668 - \frac{1668,21}{228 + 78,3}} = 331,49 \text{ mmHg}$$

- Cálculo de α_b

$$\alpha_{b\text{etanol}} = \frac{(Ps)_{b\text{etanol}}}{(Ps)_{b\text{água}}} = \frac{1696,05}{760} = 2,23$$

$$\alpha_{b\text{água}} = \frac{(Ps)_{b\text{água}}}{(Ps)_{b\text{água}}} = 1$$

- Cálculo de α_t

$$\alpha_{t\text{etanol}} = \frac{(Ps)_{t\text{etanol}}}{(Ps)_{t\text{água}}} = \frac{759,14}{331,49} = 2,29$$

$$\alpha_{t\text{água}} = 1$$

- Cálculo de α_{mg}

$$\alpha_{mg\text{etanol}} = \sqrt{\alpha_b \times \alpha_t} = \sqrt{2,23 \times 2,9} = 2,26$$

$$\alpha_{mg\text{água}} = 1$$

- Número de andares mínimo

$$N_{\min} = \frac{\ln[(x_{LK}/x_{HK})_D \cdot (x_{HK}/x_{LK})_B]}{\ln(\alpha_{LK/HK})_{av}}$$

Na entrada da coluna de destilação, o caudal de etanol é de 0,212 ton e a de água é de 4,05 ton.

	Q (ton/batch)	x	d (ton/batch)	b (ton/batch)	x_{id}	x_{ib}
Etanol	0,212	0,0497	0,1696	0,0424	0,173	0,0129
Água	4,05	0,950	0,81	3,24	0,827	0,987
Total	4,262	1	0,9796	3,2824	1	1

$$d_{\text{etanol}} = 0,80 \cdot Q_{\text{etanol}}$$

$$b_{\text{etanol}} = Q_{\text{etanol}} - d_{\text{etanol}}$$

$$x_{id \text{ etanol}} = \frac{d_{\text{etanol}}}{d_{\text{total}}}$$

$$x_{ib \text{ etanol}} = \frac{b_{\text{etanol}}}{b_{\text{total}}}$$

$$N_{\min} = \frac{\ln[(0,1696/0,81) \cdot (3,24/0,0424)]}{\ln(2,26)} = 3,4$$

- Cálculo de Θ

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot F_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \Leftrightarrow \frac{2,26 \times 0,0497}{2,26 - \theta} + \frac{1 \times 0,950}{1 - \theta} = 1 - 1 \Leftrightarrow \theta = 2,127$$

- Cálculo de R

$$R_{\min} + 1 = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot x_{D,i}}{\alpha_i - \theta} \Leftrightarrow R_{\min} = -1 + \frac{2,26 \times 0,173}{2,26 - 2,127} + \frac{1 \times 0,827}{1 - 2,127} \Leftrightarrow R_{\min} = 1,206$$

$$R = 1,2 \times R_{\min} \Leftrightarrow R = 1,2 \times 1,206 = 1,45$$

- Cálculo do número de andares

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 0,75 \left(1 - \left(\frac{R - R_{\min}}{R + 1} \right)^{0,566} \right) \Leftrightarrow \frac{N - 3,4}{N + 1} = 0,75 \left(1 - \left(\frac{1,45 - 1,206}{1,45} \right)^{0,566} \right) \Leftrightarrow N$$

$$= 7,4 \text{ andares} \cong 8$$

- Cálculo do número de andares de base (NB) utilizando o solver e resolvendo o sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} \log\left(\frac{ND}{NB}\right) = 0,206 \times \log\left[\left(\frac{B}{D}\right) \times \left(\frac{x_{HK}}{x_{LK}}\right)_F \times \left(\frac{(x_{LK})_B}{(x_{HK})_D}\right)^2\right] \\ N = N_B + N_D \end{array} \right.$$

Vem que:

$$\log\left(\frac{ND}{NB}\right) = 0,206 \times \left[\left(\frac{3,2824}{0,9796}\right) \times \left(\frac{0,95}{0,0497}\right) \times \left(\frac{0,0129}{0,987}\right)^2\right]$$

$$ND = 2,09 \cong 2$$

$$NB = 5,3 \cong 6$$

- Determinação do diâmetro da coluna, D_c

Massa específica do vapor

$$P = 101325 \text{ Pa}$$

$$T = 37 \text{ °C} = 310,15 \text{ K}$$

$$MM \text{ (etanol)} = 46.00 \text{ g/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \Leftrightarrow \rho = \frac{101325 \times 46 \times 10^{-3}}{8,314 \times 310,15} = 1,808 \text{ kg/m}^3$$

Massa específica do líquido através das propriedades termodinâmicas

Pelas tabelas da termodinâmica,

$$\text{Para } P = 101325 \text{ Pa, } T_s = 100 \text{ °C e } v_e = 1,044 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{massa específica} = \frac{1000}{1,044} = 957,9 \text{ kg/m}^3$$

Da referência Peters, M., Timmerhaus, K. (1991),

$$V'_m = K'_v \left(\frac{\sigma}{20}\right)^{0.2} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}}$$

Determinação de K'_v através do gráfico da Figura 16-7 da referência citada anteriormente

Cálculo da abcissa

$$\frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5}$$

$$\rho_G = 1,808 \text{ kg/m}^3 = 0,1129 \text{ lb/ft}^3$$

$$\rho_L = 957,9 \text{ kg/m}^3 = 59,8 \text{ lb/ft}^3$$

$$\frac{1,45}{1,45+1} \left(\frac{0,1129}{59,8} \right)^{0,5} = 0,0257$$

Admite-se que o espaçamento entre os pratos é de 12".

Então, pelo gráfico da Figura 16-7, $K'_v = 0,22 \text{ ft/s}$.

Através da literatura retirou-se que a tensão superficial do etanol é de 22,0 dyne/cm.

$$V'_m = 0,22 \left(\frac{22}{20} \right)^{0,2} \sqrt{\frac{59,8-0,1129}{0,1129}} = 5,16 \text{ ft/s}$$

Assumindo que se trabalha a 80% da linha de inundação:

$$V_m = 0,80 V'_m = 0,80 \times 5,16 = 4,13 \text{ ft/s} = 1,26 \text{ m/s}$$

$$Q_{\text{etanol}} = 0,212 \text{ ton/batch}$$

$$0,212 \frac{\text{ton}}{\text{batch}} \times \frac{1 \text{ batch}}{50 \text{ h}} \times \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 2,94 \text{ kg/s}$$

$$m_v = \frac{2,94 \times (1 + 1,45)}{1,808} = 3,98 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$A_n = \frac{m_v}{V_m} = \frac{3,98}{1,26} = 3,16 \text{ m}^2$$

Assumindo que o downcomer ocupa 10%:

$$A_c = \frac{A_n}{0,90} = \frac{3,16}{0,90} = 3,51 \text{ m}^2$$

Cálculo do diâmetro da coluna

$$D_c = \left(\frac{4 \times A_c}{\pi} \right)^{0,5} = 2,1 \text{ m}$$

Determinação da altura da coluna, z

$$z = (N_c - 1)t + \Delta h + N_c l$$

$$D_0 - \text{diâmetro do orifício} = 4,5 \text{ mm}$$

$$\frac{l}{d_0} = 0,43 \Leftrightarrow \frac{l}{4,5} = 0,43 \Leftrightarrow l = 1,935 \text{ mm}$$

Admitiu-se uma eficiência de 85 %:

$$0,85 = \frac{n^\circ \text{ de pratos ideais}}{n^\circ \text{ de pratos reais}} \Leftrightarrow 0,85 = \frac{7}{N} \Leftrightarrow N = 9$$

$$z = (9 - 1) \times 0,23 + 1,8 + 1,2 + 9 \times (1,935 \times 10^{-3}) = 5,33 \text{ m}$$

A10. Coluna de Destilação 2

- Pressão de operação = 1 atm = 760 mmHg

Temperatura de saturação e pressão de saturação:

	A	B	C
Etanol	8,2133	1652,05	231,48
Água	7,9668	1668,21	228

$$T_s(^{\circ}\text{C}) = \frac{B}{(A - \log(P_s))} - C$$

$$T_s(\text{etanol}) = \frac{1652,05}{(8,2133 - \log(760))} - 231,48 = 78,3^{\circ}\text{C}$$

$$T_s(\text{água}) = \frac{1668,21}{(7,9668 - \log(760))} - 228 = 100^{\circ}\text{C}$$

- Pressão de saturação b (Ps)_b

$$(Ps)_b = 10^{A - \frac{B}{C + T_s}}$$

$$(Ps)_b \text{ etanol} = 10^{8,2133 - \frac{1652,05}{231,48 + 78,3}} = 1696,05 \text{ mmHg}$$

$$(Ps)_b \text{ água} = 10^{7,9668 - \frac{1668,21}{228 + 100}} = 760 \text{ mmHg}$$

- Pressão de saturação t (Ps)_t

$$(Ps)_t \text{ etanol} = 10^{8,2133 - \frac{1652,05}{231,48 + 78,3}} = 759,14 \text{ mmHg}$$

$$(Ps)_t \text{ água} = 10^{7,9668 - \frac{1668,21}{228 + 78,3}} = 331,49 \text{ mmHg}$$

- Cálculo de α_b

$$\alpha_{b\text{etanol}} = \frac{(Ps)_{b\text{etanol}}}{(Ps)_{b\text{água}}} = \frac{1696,05}{760} = 2,23$$

$$\alpha_{b\text{água}} = \frac{(Ps)_{b\text{água}}}{(Ps)_{b\text{água}}} = 1$$

- Cálculo de α_t

$$\alpha_{t\text{etanol}} = \frac{(Ps)_{t\text{etanol}}}{(Ps)_{t\text{água}}} = \frac{759,14}{331,49} = 2,29$$

$$\alpha_{t\text{água}} = 1$$

- Cálculo de α_{mg}

$$\alpha_{mg\text{etanol}} = \sqrt{\alpha_b \times \alpha_t} = \sqrt{2,23 \times 2,9} = 2,26$$

$$\alpha_{mg\text{água}} = 1$$

- Número de andares mínimo

$$N_{\min} = \frac{\ln[(x_{LK}/x_{HK})_D \cdot (x_{HK}/x_{LK})_B]}{\ln(\alpha_{LK/HK})_{av}}$$

Da Coluna de Destilação 1 vem que a quantidade de etanol à entrada da Coluna de Destilação 2 é de 0,173.

	Q (ton/batch)	x	d (ton/batch)	b (ton/batch)	x_{id}	x_{ib}
Etanol	0,1696	0,173	0,161	0,00848	0,799	0,0109
Água	0,81	0,827	0,0405	0,7695	0,201	0,9891
Total	0,9796	1	0,202	0,778	1	1

$$d_{\text{etanol}} = 0,95 \cdot Q_{\text{etanol}}$$

$$b_{\text{etanol}} = Q_{\text{etanol}} - d_{\text{etanol}}$$

$$x_{id\text{ etanol}} = \frac{d_{\text{etanol}}}{d_{\text{total}}}$$

$$x_{ib\text{ etanol}} = \frac{b_{\text{etanol}}}{b_{\text{total}}}$$

$$N_{\min} = \frac{\ln[(0,161/0,0405) \cdot (0,7695/0,0848)]}{\ln(2,26)} = 7,2$$

- Cálculo de Θ

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot F_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \Leftrightarrow \frac{2,26 \times 0,173}{2,26 - \theta} + \frac{1 \times 0,827}{1 - \theta} = 1 - 1 \Leftrightarrow \theta = 2,258$$

- Cálculo de R

$$R_{\min} + 1 = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \cdot x_{D,i}}{\alpha_i - \theta} \Leftrightarrow R_{\min} = -1 + \frac{2,26 \times 0,799}{2,26 - 2,258} + \frac{1 \times 0,201}{1 - 2,258} \Leftrightarrow R_{\min} = 673,1$$

$$R = 1,2 \times R_{\min} \Leftrightarrow R = 1,2 \times 673,1 = 807,7$$

- Cálculo do número de andares

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 0,75 \left(1 - \left(\frac{R - R_{\min}}{R + 1} \right)^{0,566} \right) \Leftrightarrow \frac{N - 7,2}{N + 1} = 0,75 \left(1 - \left(\frac{807,7 - 673,1}{807,7 + 1} \right)^{0,566} \right) \Leftrightarrow N$$

$$= 14,7 \text{ andares} \cong 15$$

- Cálculo do número de andares de base (NB) utilizando o solver e resolvendo o sistema:

$$\begin{cases} \log\left(\frac{ND}{NB}\right) = 0,206 \times \log\left[\left(\frac{B}{D}\right) \times \left(\frac{x_{HK}}{x_{LK}}\right)_F \times \left(\frac{(x_{LK})_B}{(x_{HK})_D}\right)^2\right] \\ N = N_B + N_D \end{cases}$$

Vem que:

$$\log\left(\frac{ND}{NB}\right) = 0,206 \times \left[\left(\frac{0,799}{0,202}\right) \times \left(\frac{0,1827}{0,173}\right) \times \left(\frac{0,0109}{0,989}\right)^2 \right]$$

$$ND = 11,3 \cong 11$$

$$NB = 3,36 \cong 4$$

- Determinação do diâmetro da coluna, D_c

Massa específica do vapor

$$P = 101325 \text{ Pa}$$

$$T = 37 \text{ °C} = 310,15 \text{ K}$$

$$MM (\text{etanol}) = 46.00 \text{ g/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \Leftrightarrow \rho = \frac{101325 \times 46 \times 10^{-3}}{8,314 \times 310,15} = 1,808 \text{ kg/m}^3$$

Massa específica do líquido através das propriedades termodinâmicas

Pelas tabelas da termodinâmica,

$$\text{Para } P = 101325 \text{ Pa, } T_s = 100 \text{ °C e } v_e = 1,044 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{massa específica} = \frac{1000}{1,044} = 957,9 \text{ kg/m}^3$$

Da referência Peters, M., Timmerhaus, K. (1991),

$$V'_m = K'_v \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0.2} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}}$$

Determinação de K'_v através do gráfico da Figura 16-7 da referência citada anteriormente

Cálculo da abcissa

$$\frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0.5}$$

$$\rho_G = 1,808 \text{ kg/m}^3 = 0,1129 \text{ lb/ft}^3$$

$$\rho_L = 957,9 \text{ kg/m}^3 = 59,8 \text{ lb/ft}^3$$

$$\frac{807,7}{807,7+1} \left(\frac{0,1129}{59,8} \right)^{0.5} = 0,043$$

Admite-se que o espaçamento entre os pratos é de 12".

Então, pelo gráfico da Figura 16-7, $K'_v = 0,19 \text{ ft/s}$.

Através da literatura retirou-se que a tensão superficial do etanol é de 22,0 dyne/cm.

$$V'_m = 0,19 \left(\frac{22}{20} \right)^{0.2} \sqrt{\frac{59,8 - 0,1129}{0,1129}} = 4,45 \text{ ft/s}$$

Assumindo que se trabalha a 80% da linha de inundação:

$$V_m = 0,80 \text{ } V'_m = 0,80 \times 4,45 = 3,56 \text{ ft/s} = 1,09 \text{ m/s}$$

$$Q_{\text{etanol}} = 0,1696 \text{ ton/batch}$$

$$0,1696 \frac{\text{ton}}{\text{batch}} \times \frac{1 \text{ batch}}{50 \text{ h}} \times \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} \times \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 0,00942 \text{ kg/s}$$

$$m_v = \frac{0,00942 \times (1 + 807,7)}{1,808} = 4,2 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$A_n = \frac{m_v}{V_m} = \frac{4,2}{1,09} = 3,85 \text{ m}^2$$

Assumindo que o downcomer ocupa 10%:

$$A_c = \frac{A_n}{0,90} = \frac{3,85}{0,90} = 4,3 \text{ m}^2$$

Cálculo do diâmetro da coluna

$$D_c = \left(\frac{4 \times A_c}{\pi} \right)^{0,5} = 2,3 \text{ m}$$

Determinação da altura da coluna, z

$$z = (N_c - 1)t + \Delta h + N_c l$$

$$D_0 - \text{diâmetro do orifício} = 4,5 \text{ mm}$$

$$\frac{l}{d_0} = 0,43 \Leftrightarrow \frac{l}{4,5} = 0,43 \Leftrightarrow l = 1,935 \text{ mm}$$

Admitiu-se uma eficiência de 85 %:

$$0,85 = \frac{n^\circ \text{ de pratos ideais}}{n^\circ \text{ de pratos reais}} \Leftrightarrow 0,85 = \frac{14}{N} \Leftrightarrow N = 16$$

$$z = (16 - 1) \times 0,23 + 1,8 + 1,2 + 16 \times (1,935 \times 10^{-3}) = 3,0 \text{ m}$$

Anexo B. Iterações para a determinação do dimensionamento dos permutadores

																				PERDAS DE CARGA												
VALORES ARBITRADOS					MISTURA										VAPOR					MISTURA			VAPOR									
m	m	mm	m		W/m ² °C	m ²	°C	°C	J/s	m ²	m ²	m	m/s				W/m ² .K		m/s	W/m ² .K		W/m ² .K	W/m ² °C	m	N/m ²	m	N/m ²					
L	w	b	ε	Nº pass	U	Nº placas	Área placa	Nº placas	ΔTLn	F	ΔTméd	Qf	A	A secreta	d _h	N _c	v	Re	Nu	h _o	v	Re	Nu	h _i	U	U	jf	L _p	ΔP	jf	L _p	ΔP
0,5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,05	57,09574	21,64043	0,98	21,20762	54488,91	2,854787	0,00015	0,003	28,04787	0,451914461	2,893724	2,45505	306,2635	1,082323	11,61699	4,457442	39,67123	14,94939	4083,427	0,436229	0,5	109021,8	0,2874903	0,5	199,853405
0,5	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,1	27,97691	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0006	0,006	6,744228	0,469855029	6,017204	3,169718	197,7086	1,12529	24,15634	7,581803	33,73902	12,96727	3542,01	0,350213	1	94612,25	0,2308032	1	173,438514
0,5	0,3	5	0,003	4	900	100	0,15	18,65127	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0015	0,01	2,206409	0,574473538	12,26167	4,326882	161,9315	1,375849	49,22503	12,15464	32,45289	11,70832	3198,128	0,282870	2	137086,4	0,1864213	2	251,300075
1	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,1	28,54787	21,64043	0,98	21,20762	54488,91	2,854787	0,00015	0,003	13,77393	0,920233618	5,892491	3,146634	392,5375	2,203935	23,65567	7,477251	66,54754	17,85894	4878,168	0,352421	1	730423,2	0,2322580	1	1338,97573
1	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,2	13,98846	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0006	0,006	3,247114	0,975884875	12,49768	4,381922	273,3188	2,337219	50,17251	12,30925	54,77617	15,54368	4245,755	0,281256	2	655565,9	0,1853581	2	1201,75114
1	0,3	5	0,003	4	900	100	0,3	9,325637	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0015	0,01	1,040705	1,217947623	25,9961	7,121161	266,506	2,916953	104,3625	20,00405	53,41081	14,10535	3852,878	0,225777	4	983635,2	0,1487948	4	1803,15145
2	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,2	14,27393	21,64043	0,98	21,20762	54488,91	2,854787	0,00015	0,003	6,636967	1,909793599	12,2289	4,319211	538,8146	4,573906	49,09346	12,13309	107,9845	20,18713	5514,115	0,283097	2	5054227	0,1865710	2	9265,15896
2	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,4	6,994228	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0006	0,006	1,498557	2,114573844	27,08031	7,316714	456,3741	5,064349	108,7152	20,55338	91,46252	18,00354	4917,668	0,223026	4	4881436	0,1469820	4	8948,40835
2	0,3	5	0,003	4	900	100	0,6	4,662819	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0015	0,01	0,457852	2,768411737	59,0895	12,27377	459,3399	6,630274	237,2175	34,47824	92,0569	16,27078	4444,362	0,176481	8	7944884	0,1163074	8	14564,1693
3	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,3	9,515957	21,64043	0,98	21,20762	54488,91	2,854787	0,00015	0,003	4,257978	2,976820703	19,06134	5,797069	723,1749	7,129408	76,52263	16,28454	144,9324	21,4121	5848,716	0,247802	3	16123101	0,1633106	3	29556,0742
3	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,6	4,662819	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0006	0,006	0,915705	3,460514671	44,31712	10,14247	632,6281	8,287842	177,9131	28,4912	126,7858	19,27227	5264,22	0,192389	6	16916060	0,1267911	6	31009,6868
3	0,3	5	0,003	4	900	100	0,9	3,108546	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0015	0,01	0,263568	4,80909178	102,6461	17,70055	662,4346	11,51765	412,0776	49,72261	132,7594	17,4028	4753,576	0,149537	12	30471502	0,0985502	12	55858,8552
4	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,4	7,136967	21,64043	0,98	21,20762	54488,91	2,854787	0,00015	0,003	3,068484	4,130782202	26,45046	7,203439	898,6173	9,893115	106,1866	20,23517	180,0931	22,18008	6058,488	0,224606	4	37519987	0,1480234	4	68779,7889
4	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,8	3,497114	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0006	0,006	0,624279	5,075954769	65,00527	13,0753	815,5611	12,15678	260,9666	36,72981	163,4477	20,09472	5488,873	0,171501	8	43259245	0,1130253	8	79300,7142
4	0,3	5	0,003	4	900	100	1,2	2,331409	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0015	0,01	0,166426	7,616132684	162,5602	24,00872	898,5147	18,24044	652,6051	67,44288	180,0725	18,15334	4958,586	0,130271	16	88771600	0,0858531	16	162731,718
5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,5	5,709574	21,64043	0,98	21,20762	54488,91	2,854787	0,00015	0,003	2,354787	5,382753544	34,46715	8,585517	1071,029	12,89155	138,3699	24,11757	214,6464	22,72081	6206,19	0,207458	5	73557240	0,1367221	5	134841,504
5	0,2	3	0,0015	2	900	50	1	2,797691	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0006	0,006	0,449423	7,050842602	90,2967	16,25837	1014,103	16,88658	362,5002	45,67139	203,2377	20,69261	5652,185	0,155400	10	94540636	0,1024139	10	173307,23
5	0,3	5	0,003	4	900	100	1,5	1,865127	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0015	0,01	0,108141	11,72103591	250,176	31,9524	1195,803	28,07157	1004,343	89,75747	239,6524	18,71644	5112,395	0,114466	20	2,31E+08	0,0754374	20	423326,799
5,5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,55	5,190522	21,64043	0,98	21,20762	54488,91	2,854787	0,00015	0,003	2,095261	6,049479575	38,73637	9,276614	1157,243	14,48835	155,5089	26,05893	231,9245	22,93795	6265,502	0,200316	5,5	98680444	0,1320154	5,5	180896,122
5,5	0,2	3	0,0015	2	900	50	1,1	2,543356	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0006	0,006	0,385839	8,212778305	105,177	17,98872	1122,032	19,66939	422,238	50,5321	224,8679	20,93877	5719,425	0,148448	11	1,35E+08	0,0978327	11	247077,275
5,5	0,3	5	0,003	4	900	100	1,65	1,69557	21,64043	1	21,64043	54488,91	2,797691	0,0015	0,01	0,086946	14,57823639	311,1606	36,92457	1381,884	34,91449	1249,168	103,7248	276,9452	18,95574	5177,76	0,107215	22	3,68E+08	0,0706586	22	674721,788

Figura B.1 Iterações realizadas para o dimensionamento do Permutador 1

Anexo B. Iterações para a determinação do dimensionamento dos permutadores

VALORES ARBITRADOS																																	PERDAS DE CARGA							
																			MISTURA						H2SO4 5%										MISTURA		H2SO4 5%			
m	m	mm	m	W/m².°C		m²		°C		°C		J/s	m²		m	m/s				W/m².°K		m/s	W/m².°K		W/m².k	W/m².°C		m		N/m²		m		N/m²						
L	w	b	ε	Nº pass	U	Nº placas	Área placa	Nº placas	ΔTLn	F	ΔTméd	Qq	A	A sec reta	d _h	N _c	v	Re	Nu	h _o	v	Re	Nu	h _i	U	U	jf	L _p	ΔP	jf	L _p	ΔP								
0,5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,05	634,4318	12,33152	0,905	11,16002	318612,3	31,72159	0,00015	0,003	316,7159	0,040020846	0,256264	1,044507	130,3006	12,49097	0,239681	1,015942	126,7371	13,85139	3783,508	35,652494	0,5	69879,41	43,5763250	0,5	2,49E+07								
0,5	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,1	339,7401	12,33152	0,845	10,42013	318612,3	33,97401	0,0006	0,006	84,68502	0,03741877	0,479204	1,299515	81,05618	11,67883	0,448195	1,263976	78,83945	11,67527	3189,1	5,452431	1	9342,347	6,6642437	1	3,33E+06								
0,5	0,3	5	0,003	4	900	100	0,15	206,9048	12,33152	0,925	11,40665	318612,3	31,03572	0,0015	0,01	25,7381	0,049246988	1,051137	0,841578	31,49566	15,37055	0,983118	1,662632	62,2232	8,737319	2386,599	0,516623	2	1839,928	0,6314430	2	6,56E+05								
1	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,1	317,2159	12,33152	0,905	11,16002	318612,3	31,72159	0,00015	0,003	158,1079	0,080168253	0,513338	1,331099	166,0524	25,02144	0,48012	1,294696	161,5112	14,52565	3967,682	4,435488	1	69769,09	5,4212836	1	2,49E+07								
1	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,2	169,87	12,33152	0,845	10,42013	318612,3	33,97401	0,0006	0,006	42,21751	0,075059123	0,961246	0,793147	49,47189	23,42682	0,899044	1,611559	100,5197	11,01421	3008,532	0,675536	2	9314,767	0,8256746	2	3,32E+06								
1	0,3	5	0,003	4	900	100	0,3	103,4524	12,33152	0,925	11,40665	318612,3	31,03572	0,0015	0,01	12,80655	0,098974658	2,112534	1,336839	50,03056	30,89113	1,975832	2,121258	79,38705	10,07919	2753,131	0,063642	4	1830,992	0,0777859	4	6,53E+05								
2	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,2	158,6079	12,33152	0,905	11,16002	318612,3	31,72159	0,00015	0,003	78,80397	0,160845162	1,029933	0,830284	103,5766	50,20163	0,963286	1,650849	205,9407	14,0567	3839,587	0,549193	2	69548,45	0,6712517	2	2,48E+07								
2	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,4	84,93502	12,33152	0,845	10,42013	318612,3	33,97401	0,0006	0,006	20,98376	0,151012499	1,933943	1,260801	78,64145	47,13274	1,808798	2,056866	128,2953	12,32431	3366,385	0,082951	4	9259,608	0,1013866	4	3,30E+06								
2	0,3	5	0,003	4	900	100	0,6	51,7262	12,33152	0,925	11,40665	318612,3	31,03572	0,0015	0,01	6,340774	0,199900471	4,266713	2,130524	79,73381	62,39124	3,990615	2,711063	101,4602	11,23245	3068,142	0,007725	8	1813,12	9,441E-03	8	6,47E+05								
3	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,3	105,7386	12,33152	0,905	11,16002	318612,3	31,72159	0,00015	0,003	52,36932	0,242035584	1,549816	1,088655	135,8079	75,5421	1,449528	1,903903	237,5088	14,66196	4004,914	0,161180	3	69327,82	0,1970025	3	2,47E+07								
3	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,6	56,62335	12,33152	0,845	10,42013	318612,3	33,97401	0,0006	0,006	13,90584	0,227876205	2,918299	1,65621	103,3048	71,12279	2,729457	2,374474	148,1059	12,97656	3544,548	0,024141	6	9204,448	2,951E-02	6	3,28E+06								
3	0,3	5	0,003	4	900	100	0,9	34,48413	12,33152	0,925	11,40665	318612,3	31,03572	0,0015	0,01	4,185516	0,302835709	6,463782	2,805996	105,013	94,51852	6,045512	3,133985	117,2879	11,80935	3225,724	0,002222	12	1795,249	2,716E-03	12	6,41E+05								
4	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,4	79,30397	12,33152	0,905	11,16002	318612,3	31,72159	0,00015	0,003	39,15199	0,323744437	2,073018	1,320208	164,6938	101,0444	1,938874	2,107325	262,8854	15,03628	4107,16	0,067351	4	69107,18	0,0823194	4	2,47E+07								
4	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,8	42,46751	12,33152	0,845	10,42013	318612,3	33,97401	0,0006	0,006	10,36688	0,305666705	3,914524	2,012244	125,5121	95,4021	3,661217	2,630765	164,0918	13,3884	3657,042	0,010003	8	9149,289	1,223E-02	8	3,26E+06								
4	0,3	5	0,003	4	900	100	1,2	25,8631	12,33152	0,925	11,40665	318612,3	31,03572	0,0015	0,01	3,107887	0,407840988	8,705034	3,418238	127,9259	127,2919	8,141734	3,477098	130,1287	12,17556	3325,755	0,000910	16	1777,377	1,112E-03	16	6,34E+05								
5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,5	63,44318	12,33152	0,905	11,16002	318612,3	31,72159	0,00015	0,003	31,22159	0,405976702	2,599573	1,533961	191,3592	126,71	2,431355	2,280541	284,4938	15,29735	4178,472	0,034154	5	68886,54	4,175E-02	5	2,46E+07								
5	0,2	3	0,0015	2	900	50	1	33,97401	12,33152	0,845	10,42013	318612,3	33,97401	0,0006	0,006	8,243502	0,384400863	4,922834	2,342465	146,1093	119,9759	4,604279	2,849838	177,7563	13,67992	3736,669	0,005029	10	9094,13	6,147E-03	10	3,24E+06								
5	0,3	5	0,003	4	900	100	1,5	20,69048	12,33152	0,925	11,40665	318612,3	31,03572	0,0015	0,01	2,46131	0,514979385	10,99182	3,989913	149,3206	160,731	10,28054	3,800127	142,2179	12,44424	3399,144	0,000452	20	1759,506	5,522E-04	20	6,28E+05								
5,5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,55	57,67562	12,33152	0,905	11,16002	318612,3	31,72159	0,00015	0,003	28,33781	0,447290688	2,864117	1,635759	204,0582	139,6046	2,678781	2,358994	294,2807	15,40151	4206,924	0,025538	5,5	68776,22	3,121E-02	5,5	2,45E+07								
5,5	0,2	3	0,0015	2	900	50	1,1	30,88546	12,33152	0,845	10,42013	318612,3	33,97401	0,0006	0,006	7,471366	0,424127197	5,43159	2,500294	155,9538	132,375	5,080113	2,949352	183,9634	13,79729	3768,729	0,003744	11	9066,55	4,576E-03	11	3,23E+06								
5,5	0,3	5	0,003	4	900	100	1,65	18,80953	12,33152	0,925	11,40665	318612,3	31,03572	0,0015	0,01	2,226191	0,569368918	12,15272	4,264546	159,5986	177,7066	11,36632	4,061697	152,007	12,58267	3436,957	0,000334	22	1750,57	4,086E-04	22	6,25E+05								

Figura B.2 Iterações realizadas para o dimensionamento do Permutador 2

Anexo B. Iterações para a determinação do dimensionamento dos permutadores

VALORES ARBITRADOS																								PERDAS DE CARGA									
														MISTURA						HZSO4 5%						MISTURA				HZSO4 5%			
m	m	mm	m		W/m².°C	m²	°C	°C	J/s	m²	m²	m		m/s	W/m².K	m/s	W/m².K	W/m².K	W/m².°C	m	N/m²		m	N/m²									
L	w	b	ε	Nº pass	U	Nº placas	Área placa	Nº placas	ΔTLn	F	ΔTméd	Qf	A	A secreta	d _h	N _c	v	Re	Nu	h _o	v	Re	Nu	h _i	U	U	jf	L _p	ΔP	jf	L _p	ΔP	
0,5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,05	21,31877	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,00015	0,003	10,15938	1,165415778	7,462455	3,342952	417,0278	0,002183	26,32619	8,023977	71,4134	18,24122	4982,589	0,001444	0,5	2399,687	0,0000329	0,5	0,0001045	
0,5	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,1	10,65938	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,0006	0,006	2,414846	1,225741349	15,69747	4,333501	270,2986	0,002296	55,37782	13,13724	58,46072	15,8165	4320,277	0,000155	1	285,1981	0,0000035	1	1,242E-05	
0,5	0,3	5	0,003	4	900	100	0,15	7,033744	76,82323	0,98	75,28677	71488,95	1,055062	0,0015	0,01	0,754218	1,569825692	33,50665	8,243488	308,5085	0,002941	118,2054	21,71856	57,98855	14,51249	3964,085	0,000016	2	57,72036	0,0000004	2	2,5136E-06	
1	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,1	10,65938	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,00015	0,003	4,829692	2,451482698	15,69747	4,333501	540,5972	0,004593	55,37782	13,13724	116,9214	20,48234	5594,75	0,000155	1	2281,585	0,0000035	1	9,936E-05	
1	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,2	5,329692	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,0006	0,006	1,082423	2,734583961	35,02048	8,488574	529,4679	0,005123	123,5459	22,36427	99,52098	18,39696	5025,128	0,000014	2	255,6726	0,0000003	2	1,1134E-05	
1	0,3	5	0,003	4	900	100	0,3	3,516872	76,82323	0,98	75,28677	71488,95	1,055062	0,0015	0,01	0,314609	3,763372351	80,32612	14,71869	550,8399	0,00705	283,376	38,77833	103,5381	16,69625	4560,581	0,000001	4	48,1541	0,0000000	4	2,0971E-06	
2	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,2	5,329692	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,00015	0,003	2,164846	5,469167921	35,02048	8,488574	1058,936	0,010246	123,5459	22,36427	199,042	22,5284	6153,633	0,000014	2	2045,381	0,0000003	2	8,9074E-05	
2	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,4	2,664846	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,0006	0,006	0,416212	7,111712483	91,07623	15,99686	997,791	0,013323	321,3004	42,14583	187,5489	20,51107	5602,599	0,000001	4	196,6216	0,0000000	4	8,5626E-06	
2	0,3	5	0,003	4	900	100	0,6	1,758436	76,82323	0,98	75,28677	71488,95	1,055062	0,0015	0,01	0,094804	12,4887625	266,5625	32,60272	1220,141	0,023397	940,3839	85,89617	229,3428	18,65676	5096,095	0,000000	8	29,02158	7,215E-10	8	1,2639E-06	
3	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,3	3,553128	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,00015	0,003	1,276564	9,274823827	59,38907	12,04804	1502,974	0,017376	209,5138	31,74216	282,5052	23,46035	6408,195	0,000003	3	1809,177	0,0000001	3	7,8787E-05	
3	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,6	1,776564	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,0006	0,006	0,194141	15,24652917	195,2549	26,52273	1654,334	0,028563	688,8236	69,87762	310,9554	21,62613	5907,176	0,000000	6	137,5706	1,836E-09	6	5,991E-06	
3	0,3	5	0,003	4	900	100	0,9	1,172291	76,82323	0,98	75,28677	71488,95	1,055062	0,0015	0,01	0,021536	54,97645387	1173,428	87,0961	3259,529	0,102994	4139,64	229,4661	612,6746	19,85743	5424,057	0,000000	12	9,88906	8,458E-12	12	4,3066E-07	
4	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,4	2,664846	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,00015	0,003	0,832423	14,22342497	91,07623	15,99686	1995,582	0,026647	321,3004	42,14583	375,0979	24,04593	6568,146	0,000001	4	1572,973	0,0000000	4	6,8501E-05	
4	0,2	3	0,0015	2	900	50	0,8	1,332423	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,0006	0,006	0,083106	35,61698396	456,1293	46,55052	2903,551	0,066726	1609,141	122,6435	545,7634	22,42318	6124,892	0,000000	8	78,51965	1,440E-10	8	3,4194E-06	
4	0,3	5	0,003	4	900	100	1,2	0,879218	76,82323	0,98	75,28677	71488,95	1,055062	0,0015	0,01	-0,0151	-78,4216278	-1673,85	#NÚM!	#NÚM!	-0,14692	-5905,02	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	0,000000	16	-9,24346	-2,914E-12	16	-4,0254E-07	
5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,5	2,131877	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,00015	0,003	0,565938	20,92083858	133,9615	20,66031	2577,34	0,039194	472,5918	54,43231	484,4476	24,46651	6683,026	0,000000	5	1336,769	5,685E-09	5	5,8215E-05	
5	0,2	3	0,0015	2	900	50	1	1,065938	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,0006	0,006	0,016485	179,5599755	2299,537	136,0557	8486,363	0,336392	8112,348	358,4567	1595,132	23,16706	6328,081	0,000000	10	19,46866	1,124E-12	10	8,4784E-07	
5	0,3	5	0,003	4	900	100	1,5	0,703374	76,82323	0,98	75,28677	71488,95	1,055062	0,0015	0,01	-0,03708	-31,9322544	-681,568	#NÚM!	#NÚM!	-0,05982	-2404,45	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	0,000000	20	-28,376	-4,316E-11	20	-1,2357E-06	
5,5	0,1	1,5	0,0005	1	900	25	0,55	1,93807	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,00015	0,003	0,469035	25,2431228	161,6382	23,39989	2919,098	0,047291	570,2301	61,65009	548,6858	24,63958	6730,301	0,000000	5,5	1218,667	3,326E-09	5,5	5,3071E-05	
5,5	0,2	3	0,0015	2	900	50	1,1	0,969035	76,82323	0,97	74,51853	71488,95	1,065938	0,0006	0,006	-0,00774	-382,36366	-4896,74	#NÚM!	#NÚM!	-0,71633	-17274,81	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	0,000000	11	-10,0568	-1,164E-13	11	-4,3796E-07	
5,5	0,3	5	0,003	4	900	100	1,65	0,639431	76,82323	0,98	75,28677	71488,95	1,055062	0,0015	0,01	-0,04507	-26,2694011	-560,699	#NÚM!	#NÚM!	-0,04921	-1978,04	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	#NÚM!	0,000000	22	-37,9422	-7,753E-11	22	-1,6523E-06	

Figura B.3 Iterações realizadas para o dimensionamento do Permutador 3

Anexo C. Fichas de segurança

C1. Ficha de segurança da Enzima

SIGMA-ALDRICH®

sigmaaldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sigmaaldrich.com

Outside USA: eurotechserv@sigmaaldrich.com

Product Specification

Product Name:

Viscozyme® L – cellulolytic enzyme mixture

Product Number:

V2010

MDL:

MFCD03101941

Storage Temperature:

2 - 8 °C

TEST

Specification

Enzymatic Activity

≥ 100

FBGU/G

Dehydrogenase units

Density

1.10 - 1.30 g/ml

Note

Viscozyme is a registered trademark of Novozymes Corp.

Specification: PRD.0.ZDS.10000042170

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

C2. Ficha de segurança do Ácido Sulfúrico

Ficha de segurança

MERCK

De acordo com a directiva EC 91/155/EEC

02.2001 do CD-ROM 2001/1 P Data da emissão: 07.12.1999

1. Identificação da substância/preparação e da sociedade/empresa <i>Identificação da substância/preparação</i> No. de catálogo: 100731 Nome do produto: Ácido sulfúrico 95-97% p.a. ISO <i>Identificação da sociedade/empresa</i> Empresa: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Tel: +49 6151 72-2440 No. Telefone de Emergência: INEM, Centro de Informação Anti-Venenos, Rua Infante D. Pedro, 8 1749-075 Lisboa * Tel.(01)79501 43/44/46																							
2. Composição/informação sobre os componentes <table border="0"> <tr> <td>No.-CAS:</td> <td>7664-93-9</td> <td>No.-Index-CE:</td> <td>016-020-00-8</td> </tr> <tr> <td>Massa molar:</td> <td>98,08 g/mol</td> <td>No.-CE:</td> <td>231-639-5</td> </tr> <tr> <td>Fórmula molecular:</td> <td>H₂O₄S</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(Hill)</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Fórmula molecular:</td> <td>H₂SO₄</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>				No.-CAS:	7664-93-9	No.-Index-CE:	016-020-00-8	Massa molar:	98,08 g/mol	No.-CE:	231-639-5	Fórmula molecular:	H ₂ O ₄ S			(Hill)				Fórmula molecular:	H ₂ SO ₄		
No.-CAS:	7664-93-9	No.-Index-CE:	016-020-00-8																				
Massa molar:	98,08 g/mol	No.-CE:	231-639-5																				
Fórmula molecular:	H ₂ O ₄ S																						
(Hill)																							
Fórmula molecular:	H ₂ SO ₄																						
3. Identificação dos perigos Provoca queimaduras graves.																							
4. Primeiros socorros Após inalação: Exposição ao ar fresco. Consultar um médico. Após contacto com a pele: Lavar abundantemente com água. Limpar com algodão embebido em polietilenoglicol 400. Tirar imediatamente a roupa contaminada. Após contacto com os olhos: Enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta (durante pelo menos 10 minutos). Consultar imediatamente um oftalmologista. Depois de engolir: Fazer beber muita água (eventualmente vários litros), evitar o vômito (perigo de perfuração!). Consultar imediatamente um médico. Não tentar neutralizar a substância tóxica.																							
5. Medidas de combate a incêndios Meios adequados de extinção: pó. Meios de extinção que não devem ser utilizados: água. Riscos especiais: Não combustível. Possibilidade de formação de fumos perigosos em caso de incêndio nas zonas próximas. Em caso de incêndio podem formar-se: óxido de enxofre. Equipamento especial de protecção para o combate ao incêndio: Permanência na área de perigo só com roupa de protecção apropriada e com uma máscara de oxigénio independente do ar ambiente. Outras informações: O produto não deve ser posto em contacto com água.																							

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2001/1 P	De acordo com a directiva EC 91/155/EEC
No. de catálogo:	100731		
Nome do produto:	Ácido sulfúrico 95-97% p.a. ISO		
6. Medidas a tomar em caso de fugas acidentais			
Medidas de protecção para os pessoas: Não inalar os vapores/aerossóis. Evitar o contacto com a substância.			
Medidas de protecção do meio ambiente: Não deixar escapar para a canalização de águas residuais.			
Método de limpeza / absorção: Absorver com um agente higroscópico, p.ex., Chemisorb®. Proceder à eliminação de resíduos. Limpeza posterior.			
Indicações adicionais: Degradação: neutralizar com soda cáustica diluída ou dispersão de cal, areia calcária ou carbonato de sódio.			
7. Manuseamento e armazenagem			
Manuseamento: Sem outras exigências.			
Armazenagem: Hermeticamente fechado. Em local seco. Temperatura de armazenamento: sem limitações.			
8. Controlo da exposição/protecção individual			
Parâmetros específicos de controlo			
Regulamento alemão			
MAK Alemanha (máx. conc. para o local de trabalho)			
Nome	Ácido sulfúrico		
Valor	0,1 mg/m ³ pó inalável		
Limite máximo	1 substância irritante local		
Carcinogénico	cat. 4 sem efeito desde que se observe o valor TLV		
Embriotóxico	cat. C não se prevê risco mantendo o TLV		
Equipamento de protecção individual:			
As características dos meios de protecção para o corpo devem ser seleccionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de protecção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.			
Protecção respiratória:	necessário em caso de formação de vapores/aerossóis.		
Protecção dos olhos:	necessário		
Protecção das mãos:	necessário		
Outro equipamento de protecção:	Roupa protectora contra ácidos.		
Higiene industrial:			
Mudar a roupa contaminada e mergulhá-la em água. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara.			
Mudar imediatamente a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara.			

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2001/1 P	De acordo com a directiva EC 91/155/EEC
No. de catálogo:	100731		
Nome do produto:	Ácido sulfúrico 95-97% p.a. ISO		
9. Propriedades físico-químicas			
Forma:	líquido		
Côr:	incolor		
Odor:	inodoro		
Valor de pH em 49 g/l H ₂ O	(25 °C)	0,3	
Viscosidade dinâmica	(20 °C)	26,9	mPa·s
Temperatura de fusão		-15	°C
Temperatura de ebulição		-110	°C
Temperatura de ignição		não disponível	
Ponto de inflamação		não disponível	
Limites de explosão	inferior superior	não disponível	
		não disponível	
Pressão de vapor	(20 °C)	-0,0001	kPa
Densidade de vapor relativo		-3,4	
Densidade	(20 °C)	1,84	g/cm ³
Solubilidade em	(20 °C)	solúvel (cuidado ! desenvolvimento de calor)	
água			
etanol		solúvel (cuidado ! desenvolvimento de calor)	
Decomposição térmica		-118	°C
10. Estabilidade e reactividade			
<i>Condições a serem evitadas</i>			
Forte aquecimento.			
<i>Substâncias a serem evitadas</i>			
água, metais alcalinos, compostos de metais alcalinos, amoníaco, metais alcalino-terrosos, soluções de hidróxidos alcalinos, ácidos, compostos de metais alcalino-terrosos, metais, ligas metálicas, óxidos de fósforo, fósforo, hidretos, compostos halogénio-halogénio, halogenatos, permanganatos, nitratos, carbonatos, substâncias inflamáveis, solventes orgânicos, acetilacetos, nitrilos, nitro-compostos orgânicos, anilinas, peróxidos, picratos, nitratos, silicatos de lítio.			
<i>Produtos de decomposição perigosa</i>			
em caso de incêndio: vide o capítulo 5'.			
<i>Outras informações</i>			
higroscópico; com acção corrosiva;			
incompatível com metais, tecidos de origem animal/vegetal.			

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2001/1 P	De acordo com a directiva EC 91/155/EEC
No. de catálogo:	100731		
Nome do produto:	Ácido sulfúrico 95-97% p.a. ISO		
<p>11. Informação toxicológica</p> <p><i>Toxicidade aguda</i></p> <p>LD₅₀ (oral, rato): 2140 mg/kg (Com solução de 25%). LC₅₀ (inalação, rato): 0.51 mg/l/2 h (calculado em substância pura).</p> <p>Sintomas específicos em estudos com animais: Teste de irritação da pele (coelho): queimaduras. Teste de irritação dos olhos (coelho): queimaduras.</p> <p>Os valores toxicológicos não estão disponíveis devido a outras propriedades perigosas da substância.</p> <p><i>Toxicidade subaguda a crónica</i></p> <p>Se respeitados os valores limites de segurança no trabalho, a contribuição para o risco de cancro para o ser humano não é significativa. Não se deve temer um efeito tóxico no feto quando o valor limite é respeitado.</p> <p>Não teratogénico em experimentos com animais. Mutagenicidade bacteriana: Teste de Ames: negativo.</p> <p><i>Outras informações toxicológicas</i></p> <p>Após a inalação de aerossóis: lesões nas mucosas afectadas. Após contacto com a pele: graves queimaduras com formação de escaras. Após contacto com os olhos: queimaduras, lesões da córnea. Depois de engolir: dores intensas (risco de perfuração!), náuseas, vômitos e diarreia. Decorrido um período de latência de algumas semanas, pode verificar-se, em determinadas condições, estreitamento do píloro (estenose pilórica).</p> <p><i>Informação adicional</i></p> <p>O produto deve ser manipulado com as precauções habituais dos produtos químicos.</p>			
<p>12. Informação ecológica</p> <p>Degradação biológica: Os métodos para a determinação da biodegradabilidade não podem ser empregados para substâncias inorgânicas.</p> <p>Comportamento no meio ambiente: Não se prevê qualquer acumulação em organismos.</p> <p>Efeitos ecológicos: Efeitos biológicos: Efeito prejudicial nos organismos aquáticos. Efeito prejudicial devido à mudança do pH. Acção tóxica sobre peixes e algas. Caustico mesmo na forma diluída. Não origina um déficit de oxigénio biológico. Existe perigo para a água potável em caso de penetração em grandes quantidades em solos e/ou aquíferos. Possível neutralização em estações de tratamento de águas residuais. Toxicidade em Daphnia: Daphnia magna CE50: 29 mg/l /24 h (calculado em substância pura).</p> <p>Dados ecológicos adicionais: Não permita a entrada em águas, águas residuais ou solos!</p>			

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CID-ROM 2001/1 P	De acordo com a directiva EC 91/155/EEC																										
Nº. de catálogo:	100731																												
Nome do produto:	Ácido sulfúrico 95-97% p.a. ISO																												
<p>13. Questões relativas à eliminação</p> <p><i>Produto:</i></p> <p>Na União Europeia não existem normas uniformes sobre a eliminação de produtos químicos ou de substâncias residuais. Produtos químicos que têm origem a substâncias residuais são geralmente considerados como resíduos especiais. A sua eliminação é regulamentada através de leis ou decretos-leis apropriados vigentes nos Estados-membros da União Europeia. Sugere-se que se entre em contacto com a entidade competente (repartição do Estado ou empresa especializada no tratamento de resíduos), que poderá dar informações sobre as medidas de eliminação.</p> <p><i>Embalagem:</i></p> <p>Eliminação de acordo com as normas legais. As embalagens contaminadas devem ser tratadas da mesma maneira que a substância correspondente. Caso não existam quaisquer normas legais neste sentido, as embalagens não-contaminadas podem ser tratadas como lixo doméstico normal ou podem ser submetidas a um processo de reciclagem.</p>																													
<p>14. Indicações relativas ao transporte</p> <table border="0"> <tr> <td>Transporte terrestre:</td> <td>GGVS, GGVE, ADR, RID</td> </tr> <tr> <td>Classificação:</td> <td>8/1b</td> </tr> <tr> <td>Nome:</td> <td>1830 SCHWEFELSAEURE</td> </tr> <tr> <td>Transporte fluvial:</td> <td>ADN, ADN R</td> </tr> <tr> <td>Classificação:</td> <td>não testado</td> </tr> <tr> <td>Transporte por via marítima:</td> <td>IMDG, GGVSee</td> </tr> <tr> <td>Classificação:</td> <td>8/UN 1830/PG II</td> </tr> <tr> <td>Em:</td> <td>8-06</td> </tr> <tr> <td>MFAG:</td> <td>700</td> </tr> <tr> <td>Nome:</td> <td>SULPHURIC ACID 95-97%</td> </tr> <tr> <td>Transporte por via aérea:</td> <td>ICAO, IATA</td> </tr> <tr> <td>Classificação:</td> <td>8/UN 1830/PG II</td> </tr> <tr> <td>Nome:</td> <td>SULPHURIC ACID</td> </tr> </table> <p>As informações relativas ao transporte mencionam-se de acordo com a regulamentação internacional e no formato aplicável na Alemanha (GGVS/GGVE). Não estão consideradas possíveis diferenças a nível nacional.</p>				Transporte terrestre:	GGVS, GGVE, ADR, RID	Classificação:	8/1b	Nome:	1830 SCHWEFELSAEURE	Transporte fluvial:	ADN, ADN R	Classificação:	não testado	Transporte por via marítima:	IMDG, GGVSee	Classificação:	8/UN 1830/PG II	Em:	8-06	MFAG:	700	Nome:	SULPHURIC ACID 95-97%	Transporte por via aérea:	ICAO, IATA	Classificação:	8/UN 1830/PG II	Nome:	SULPHURIC ACID
Transporte terrestre:	GGVS, GGVE, ADR, RID																												
Classificação:	8/1b																												
Nome:	1830 SCHWEFELSAEURE																												
Transporte fluvial:	ADN, ADN R																												
Classificação:	não testado																												
Transporte por via marítima:	IMDG, GGVSee																												
Classificação:	8/UN 1830/PG II																												
Em:	8-06																												
MFAG:	700																												
Nome:	SULPHURIC ACID 95-97%																												
Transporte por via aérea:	ICAO, IATA																												
Classificação:	8/UN 1830/PG II																												
Nome:	SULPHURIC ACID																												
<p>15. Informação regulamentada</p> <p><i>Etiquetas de acordo com as Directivas da CE</i></p> <table border="0"> <tr> <td>Símbolo:</td> <td>C</td> <td>Corrosivo</td> </tr> <tr> <td>Frases R:</td> <td>35</td> <td>Possui consequências graves.</td> </tr> <tr> <td>Frases S:</td> <td>26-36-45</td> <td>Em caso de contacto com os olhos lavar imediatamente e abundantemente com água e consultar um especialista. Nunca adicionar água a este produto. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).</td> </tr> <tr> <td>No.-CE:</td> <td>231-639-5</td> <td>Rótulo CE:</td> </tr> </table>				Símbolo:	C	Corrosivo	Frases R:	35	Possui consequências graves.	Frases S:	26-36-45	Em caso de contacto com os olhos lavar imediatamente e abundantemente com água e consultar um especialista. Nunca adicionar água a este produto. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).	No.-CE:	231-639-5	Rótulo CE:														
Símbolo:	C	Corrosivo																											
Frases R:	35	Possui consequências graves.																											
Frases S:	26-36-45	Em caso de contacto com os olhos lavar imediatamente e abundantemente com água e consultar um especialista. Nunca adicionar água a este produto. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).																											
No.-CE:	231-639-5	Rótulo CE:																											

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2001/1 P	De acordo com a directiva EC 91/155/EEC
No. de catálogo:	100731		
Nome do produto:	Ácido sulfúrico 95-97% p.a. ISO		
16. Outras informações <i>Representante nacional:</i> MERCK Lab - Material de Laboratório, SA, * Rua Alfredo da Silva, 3-C * P-1300-040 Lisboa * Tel.: +351 (21) 3613 500 * Fax: +351 (21) 3613 666/7 Merck Farmacêutica, S.A. * Rua Alfredo da Silva, 3-C * P-1300-040 Lisboa * Tel.: +351 (21) 3613 500 * Fax: +351 (21) 3613 666			
<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <p><i>As indicações baseiam-se no nível actual dos nossos conhecimentos e servem para a caracterização do produto no que se refere às medidas de segurança a tomar. Estas indicações não implicam qualquer garantia de propriedades do produto descrito.</i></p> </div>			

C3. Ficha de segurança do Hidróxido de Sódio

Ficha de segurança

MERCK

De acordo com a directiva EC 91/155/EEC

02.2001 do CD-ROM 2001/1 P Data da emissão: 12.11.1998

1. Identificação da substância/preparação e da sociedade/empresa <i>Identificação da substância/preparação</i> No. de catálogo: 101564 Nome do produto: Hidróxido de sódio num suporte granulado a 1,6-3 mm para a análise elementar <i>Identificação da sociedade/empresa</i> Empresa: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Tel: +49 6151 72-2440 No. Telefone de Emergência: INEM, Centro de Informação Anti-Venenos, Rua Infante D. Pedro, 8 1749-075 Lisboa * Tel.(01)79501 43/44/46																			
2. Composição/informação sobre os componentes A preparação contém: hidróxido de sódio + substâncias auxiliares. <i>Substâncias perigosas:</i> <i>Nome de acordo com as Directivas da CE:</i> <table border="1"> <thead> <tr> <th>No.-CAS</th> <th>No. CE</th> <th>No.-Index-CE</th> <th>Etiquetas de acordo com as Directivas da CE</th> <th>Conteúdo:</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Hidróxido de sódio</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1310-73-2</td> <td>215-185-5</td> <td>011-002-00-6</td> <td>C R 35</td> <td>≥ 90 %</td> </tr> </tbody> </table>					No.-CAS	No. CE	No.-Index-CE	Etiquetas de acordo com as Directivas da CE	Conteúdo:	Hidróxido de sódio					1310-73-2	215-185-5	011-002-00-6	C R 35	≥ 90 %
No.-CAS	No. CE	No.-Index-CE	Etiquetas de acordo com as Directivas da CE	Conteúdo:															
Hidróxido de sódio																			
1310-73-2	215-185-5	011-002-00-6	C R 35	≥ 90 %															
3. Identificação dos perigos Provoca queimaduras graves.																			
4. Primeiros socorros Após inalação: Exposição ao ar fresco. Consultar um médico. Após contacto com a pele: Lavar abundantemente com água. Limpar com algodão embebido em polietilenoglicol 400. Tirar imediatamente a roupa contaminada. Após contacto com os olhos: Enxaguar abundantemente com água, mantendo a pálpebra aberta (durante pelo menos 10 minutos). Consultar imediatamente um oftalmologista. Depois de engolir: Fazer beber muita água (eventualmente vários litros), evitar o vômito (perigo de perfuração!). Consultar imediatamente um médico. Não tentar neutralizar a substância tóxica.																			
5. Medidas de combate a incêndios Meios adequados de extinção: pó. Tapar com areia seca ou cimento. Meios de extinção que não devem ser utilizados: água. Riscos especiais: Não combustível. Em contacto com metais ligeiros pode formar-se gás de hidrogénio (perigo de explosão!). Possibilidade de formação de fumos perigosos em caso de incêndio nas zonas próximas. Equipamento especial de protecção para o combate ao incêndio: Permanência na área de perigo só com roupa de protecção apropriada e com uma máscara de oxigénio independente do ar ambiente.																			

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2001/1 P	De acordo com a diretiva EC 91/155/EEC
Nº. de catálogo:	101564		
Nome do produto:	Hidróxido de sódio num suporte granulado a 1,6-3 mm para a análise elementar		
6. Medidas a tomar em caso de fugas acidentais			
Medidas de protecção para os pessoas: Evitar a produção de pó; não inalar os pó. Evitar o contacto com a substância. Garantir a ventilação com ar fresco em recintos fechados.			
Medidas de protecção do meio ambiente: Não deixar escapar para a canalização de águas residuais.			
Método de limpeza / absorção: Absorver com cuidado em estado seco. Proceder à eliminação de resíduos. Limpeza posterior.			
Indicações adicionais: Degradação: neutralizar com ácido sulfúrico diluído.			
7. Manuseamento e armazenagem			
Manuseamento: Sem outras exigências.			
Armazenagem: Hermeticamente fechado. Em local seco. Não perto de ácidos. Temperatura de armazenamento: sem limitações.			
Requisitos impostos às salas de armazenamento e aos recipientes: Não utilizar recipientes de alumínio, estanho ou zinco.			
8. Controlo da exposição/protecção individual			
<i>Parâmetros específicos de controlo</i>			
<i>Regulamento alemão</i>			
MAK Alemanha (máx. conc. para o local de trabalho)			
Nome	Hidróxido de sódio		
Valor	ver Lista MAK Substâncias para as quais, até agora, não pode ser estabelecido valor		
<i>Equipamento de protecção individual:</i>			
As características dos meios de protecção para o corpo devem ser seleccionadas em função da concentração e da quantidade das substâncias tóxicas de acordo com as condições específicas do local de trabalho. A resistência dos meios de protecção aos agentes químicos deve ser esclarecida junto dos fornecedores.			
Protecção respiratória:	necessário em caso de formação de pó.		
Protecção dos olhos:	necessário		
Protecção das mãos:	necessário		
Higiene industrial:			
Mudar imediatamente a roupa contaminada. Profilaxia cutânea. Depois de terminar o trabalho, lavar as mãos e a cara.			

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2000/1 P	De acordo com a diretiva EC 91/135/EEC
No. de catálogo:	101564		
Nome do produto:	Hidróxido de sódio num suporte granulado a 1,6-3 mm para a análise elementar		
9. Propriedades físico-químicas			
Forma:	sólido		
Côr:	preto acinzentado		
Odor:	inodoro		
Valor de pH em 50 g/l H ₂ O	(20 °C)	- 13,8	
Temperatura de fusão		não disponível	
Temperatura de ebulição		não disponível	
Temperatura de ignição		não disponível	
Ponto de inflamação		não disponível	
Limites de explosão	inferior superior	não disponível não disponível	
Densidade		não disponível	
Densidade bruta		- 800	kg/m ³
Solubilidade em água	(20 °C)	parcialmente solúvel	
Tamanho de partícula		1,6-3,0	mm
10. Estabilidade e reactividade			
<i>Condições a serem evitadas</i>			
não existem indicações			
<i>Substâncias a serem evitadas</i>			
alumínio, estanho, zinco: Formação de: hidrogénio (perigo de explosão!); ácidos, nitrilos, metais alcalino-terrosos em forma de pó, compostos de amónio, cianetos, magnésio, nitro-compostos orgânicos, substâncias orgânicas inflamáveis, fenóis, substâncias oxidáveis.			
<i>Produtos de decomposição perigosos</i>			
não existem indicações			
<i>Outras informações</i>			
higroscópico			
11. Informação toxicológica			
<i>Toxicidade aguda</i>			
Não estão disponíveis dados quantitativos relativamente à toxicidade do produto.			
<i>Outras informações toxicológicas</i>			
Após a irritação do pé: queimaduras das mucosas. Depois do contacto com a pele: Queimaduras. Depois do contacto com os olhos: Queimaduras. Perigo de cegueira! Após deglutição: irritação das mucosas, da boca, da faringe, do esófago e aparelho gastrointestinal. Perigo de perfuração do esófago e do estômago.			
<i>Informação adicional</i>			
Decomposição da substância com humidade nos tecidos. O produto deve ser manipulado com as precauções habituais dos produtos químicos.			

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2001/1 P	De acordo com a directiva EC 91/155/EEC
No. de catálogo:	101564		
Nome do produto:	Hidróxido de sódio num suporte granulado a 1,6-3 mm para a análise elementar		
12. Informação ecológica			
<p>Degradação biológica:</p> <p>Os métodos para a determinação da biodegradabilidade não podem ser empregados para substâncias inorgânicas.</p> <p>Efeitos ecológicos:</p> <p>Efeitos biológicos: Efeito tóxico nos peixes e no plâncton. Efeito prejudicial devido à mudança do pH. É possível a morte de peixe. Não origina um déficit de oxigénio biológico. Possível neutralização em estações de tratamento de águas residuais.</p> <p>Toxicidade nos peixes: <i>Onchorhynchus mykiss</i> LC₅₀: 45.4 mg/l /96 h (em água doce);</p> <p><i>L. macrochirus</i> LC₅₀: 99 mg/l /48 h;</p> <p>Toxicidade em Daphnia: <i>Daphnia magna</i> CE₅₀: 76 mg/l /24 h.</p> <p>Dados ecológicos adicionais:</p> <p>Não permita a entrada em águas, águas residuais ou solos!</p>			
13. Questões relativas à eliminação			
<p><i>Produto:</i></p> <p>Na União Europeia não existem normas uniformes sobre a eliminação de produtos químicos ou de substâncias residuais. Produtos químicos que têm origem a substâncias residuais são geralmente considerados como resíduos especiais. A sua eliminação é regulamentada através de leis ou decretos-leis apropriados vigentes nos Estados-membros da União Europeia. Sugere-se que se entre em contacto com a entidade competente (repartição do Estado ou empresa especializada no tratamento de resíduos), que poderá dar informações sobre as medidas de eliminação.</p> <p><i>Embalagem:</i></p> <p>Eliminação de acordo com as normas legais. As embalagens contaminadas devem ser tratadas da mesma maneira que a substância correspondente. Caso não existam quaisquer normas legais neste sentido, as embalagens não-contaminadas podem ser tratadas como lixo doméstico normal ou podem ser submetidas a um processo de reciclagem.</p>			
14. Indicações relativas ao transporte			
Transporte terrestre	GGVS, GGVE, ADR, RID		
Classificação	8.41b		
Nome	1823 Natriumhydroxid, fest		
Transporte fluvial	ADN, ADNR		
Classificação	não testado		
Transporte por via marítima	IMDG, GGVSce		
Classificação	8/UN 1823/PG II		
Em	8-06		
MFAG:	705		
Nome	SODIUM HYDROXIDE, SOLID		
Transporte por via aérea	ICAO, IATA		
Classificação	8/UN 1823/PG II		
Nome	SODIUM HYDROXIDE, SOLID		
<p>As informações relativas ao transporte mencionam-se de acordo com a regulamentação internacional e no formato aplicável na Alemanha (GGVS/GGVE). Não estão consideradas possíveis diferenças a nível nacional.</p>			

Fichas de segurança da Merck		02.2001 do CD-ROM 2001/1 P	De acordo com a directiva EC 91/155/EEC									
No. de catálogo:	101564											
Nome do produto:	Hidróxido de sódio num suporte granulado a 1,6-3 mm para a análise elementar											
15. Informação regulamentada <i>Etiquetas de acordo com as Directivas da CE</i> <table border="0"> <tr> <td>Símbolo:</td> <td>C</td> <td>Corrosivo</td> </tr> <tr> <td>Frases R:</td> <td>35</td> <td>Provoca queimaduras graves.</td> </tr> <tr> <td>Frases S:</td> <td>26-36/37/38-43</td> <td>Em caso de contacto com os olhos lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista. Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para a vista/face adequados. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).</td> </tr> </table>				Símbolo:	C	Corrosivo	Frases R:	35	Provoca queimaduras graves.	Frases S:	26-36/37/38-43	Em caso de contacto com os olhos lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista. Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para a vista/face adequados. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).
Símbolo:	C	Corrosivo										
Frases R:	35	Provoca queimaduras graves.										
Frases S:	26-36/37/38-43	Em caso de contacto com os olhos lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista. Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para a vista/face adequados. Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).										
16. Outras informações <i>Representante nacional:</i> <p>MERCK Lab - Material de Laboratório, S.A. * Rua Alfredo da Silva, 3-C * P-1300-040 Lisboa * Tel.: +351 (21) 3613 500 * Fax: +351 (21) 3613 666/7</p> <p>Merck Farma e Quimica, S.A. * Rua Alfredo da Silva, 3-C * P-1300-040 Lisboa * Tel.: +351 (21) 3613 500 * Fax: +351 (21) 3613 665</p>												
<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <p><i>As indicações baseiam-se no nível actual dos nossos conhecimentos e servem para a caracterização do produto ao que se refere às medidas de segurança a tomar. Essas indicações não implicam qualquer garantia de propriedades do produto descrito.</i></p> </div>												